UNTERSUCHUNGEN AN SÄULEN MIT STATISCHEN MISCHELEMENTEN IN DER GAS-CHROMATOGRAPHIE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Detlev Glaschick
aus Bremen

1980

UNTERSUCHUNGEN AN SÄULEN MIT STATISCHEN MISCHELEMENTEN IN DER GAS-CHROMATOGRAPHIE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Detlev Glaschick
aus Bremen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Oktober 1980

Dekan: Professor Dr. E. Reinhard

1. Berichterstatter: Professor Dr. Holm Pauschmann

2. Berichterstatter: Professor Dr. Ernst Bayer

Für die Überlassung des Themas, die Beratung und Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit, sowie für wertvolle Hinweise danke ich Herrn Professor Dr. H. Pauschmann.

Mein Dank gilt dem Institutsdirektor Herrn Professor Dr. E. Bayer für die Überlassung von Institutseinrichtungen.

Den Herren W. Fahsnacht und H. Kannwischer danke ich für die Anfertigung der Bauteile.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549627_0020

Meinen Eltern

UNTERSUCHUNGEN AN SÄULEN MIT STATISCHEN MISCHELEMENTEN IN DER GAS-CHROMATOGRAPHIE

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
1.1	"Gas-Chromatographie"	1
1.2	Eigenschaften chromatographischer Trennsäulen	2
1.3	Abkürzungen	3
2.	DIE SÄULENTYPEN UND DIE FORDERUNG	6
3.	TRENNQUALITÄT VON SÄULEN	12
3.1	Theorie	12
3.2	Praktische Anwendung	27
4.	STATISCHE MISCHELEMENTE	30
4.1	Der statische Mischer von Sulzer	30
4.2	Der statische Mischer nach Kenics (STATIC MIXER^{R})	31
4.3	Verwendbarkeit statischer Mischer in der GC	34
5.	PRAKTISCHER TEIL	36
5.1	Vorversuche	36
5.2	Hauptteil	46
6.	MESSUNGEN AN DEN SÄULEN	56
7.	DISKUSSION	67
7.1	Zum praktischen Teil	67
7.2	Zu den aus den Messungen erhaltenen Daten	68
8.	ZUSAMMENFASSUNG	72
9.	LITERATUR	73

1. EINLEITUNG

1.1 "Gas-Chromatographie"

Die Gas-Chromatographie ist eine Methode, die es erlaubt, Gemische chemischer Substanzen aufzutrennen. Ein Substanzgemisch wird mit einer geeigneten Vorrichtung in den "Einspritzblock" dosiert. Dort werden die Substanzen verdampft und vom "Trägergas" in die "chromatographische Säule" gespült. Die chromatographische Säule ist das eigentliche Trennsystem. Aufgrund unterschiedlichen, spezifischen Rückhaltevermögens der Trennsäule verweilen die verschiedenen Komponenten einer Substanzmischung unterschiedlich lange in der Säule. Das heißt, die Komponenten verlassen das Trennsystem zeitlich nacheinander. Das Ende der Trennsäule führt zu einem Detektor. Der Detektor zeigt an, wann eine Komponente die Säule verläßt, und welche Menge an Komponente hindurchgeht.

Gas-chromatographische Analysen sind im Bereich der flüchtigen Verbindungen ohne Konkurrenz hinsichtlich Präzision und Richtigkeit sowie Schnelligkeit ihrer Ausführung. [1]

In der Gas-Chromatographie unterscheidet man zwei Typen von Trennsäulen, die nach dem Prinzip der multiplikativen Verteilung arbeiten:

1. die gepackte Säule: ein Rohr, meist aus Stahl oder Glas, das mit einem feinkörnigen Material ($\varnothing \approx 0{,}1$ mm) gefüllt ist. Dieses Material dient als Träger für die Trennflüssigkeit, die als dünner Film auf dem Trägermaterial haftet. Die Trennflüssigkeit ist das eigentliche Trennmedium.

Bezeichnungen: präparative gepackte Säule
(Innendurchmesser größer 5 mm) (grobes Korn)
analytische gepackte Säule
(Innendurchmesser 2 bis 5 mm) (mittleres Korn)
Micropack-Säule
(Innendurchmesser kleiner 2 mm) (feines Korn)

2. die Kapillar-Säule: ein Rohr, meist aus Stahl oder Glas oder Quarz, mit kleinem Innendurchmesser (kleiner 1 mm), das auf der Innenoberfläche einen dünnen Film der Trennflüssigkeit enthält (mit oder ohne Trägermaterial).

Bezeichnungen:

WCOT wall coated open tubular column
SCOT support coated open tubular column

1.2 Eigenschaften chromatographischer Trennsäulen

Die Eigenschaften chromatographischer Trennsäulen lassen sich einteilen in 1. Eigenschaften der Gesamtsäule, 2. Eigenschaften des Trägermaterials, 3. Eigenschaften der Trennflüssigkeit (stationäre Phase), 4. Betriebsparameter.

1. Gesamtsäule:
   - 1.1 Länge
   - 1.2 mechanischer Innendurchmesser
   - 1.3 gas-dynamischer Innendurchmesser
   - 1.4 Phasenverhältnis
   - 1.5 Permeabilität (Gas-Durchlässigkeit)
   - 1.6 Größe der (belegbaren) Innenoberfläche
   - 1.7 Trennleistung (s. Abschnitt 3.)

2. Trägermaterial:
   - 2.1 Art, Material des Trägers
   - 2.2 Oberflächen-Beschaffenheit/Porosität
   - 2.3 Teilchendurchmesser
   - 2.4 Streuung des Teilchendurchmessers

3. Trennflüssigkeit:
   - 3.1 Viskosität der Trennflüssigkeit
   - 3.2 Schichtdicke der Trennflüssigkeit
   - 3.3 Volumen der Trennflüssigkeit
   - 3.4 Selektivität der Trennflüssigkeit in bezug auf ein Substanzpaar, Rohrschneider- bzw. McReynolds-Zahlen

4. Betriebsparameter:

4.1 Eingangsdruck

4.2 Ausgangsdruck (meist Atmosphärendruck)

4.3 Säulentemperatur

4.4 optimaler Volumenfluß/mittlere lineare Gasgeschwindigkeit

Bei den im praktischen Teil beschriebenen Trennsäulen wurden kein Trägermaterial und nur bekannte Trennflüssigkeiten eingesetzt. Variiert wurde die Geometrie der Säule. Die sich dabei ergebenden Werte für Permeabilität, Größe der Innenoberfläche, Trennleistung und optimale Strömungsgeschwindigkeit wurden ermittelt und verglichen.

1.3 Abkürzungen

Die verwendeten Symbole, Abkürzungen und ihre Einheiten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

A	mm	Van-Deemter-Term $\bar{h} = f(u)$
A'	mm	erster Term $\bar{h} = f(F)$
α		Brutto-Retentionsverhältnis
B	$\frac{mm\ cm}{s}$	Van-Deemter-Term $\bar{h} = f(u)$
B'	$\frac{mm\ ml}{min}$	zweiter Term $\bar{h} = f(F)$
B_g	mg	Belastung
$B_{g(90)}$	mg	Belastbarkeit (Belastung bei 90% n_{max})
$b_{0,5}$	mm	Halbwertsbreite
β		Phasen-Volumenverhältnis (gasf.-flüssig)
C	$\frac{mm\ s}{cm}$	Van-Deemter-Term $\bar{h} = f(u)$
C'	$\frac{mm\ min}{ml}$	dritter Term $\bar{h} = f(F)$
d	mm	Innendurchmesser (Kapillaren)
d_p	mm	Partikeldurchmesser

EPN		Effective Peak Number
ε		Faktor für Raumerfüllung bei gepackten Säulen
F	$\frac{ml}{min}$	Volumenfluß
h	mm	Trennstufenhöhe
H	mm	effektive Trennstufenhöhe
h_{min}	mm	minimale Trennstufenhöhe (Van-Deemter-Optimum)
I		Kovats-Index
j		Martin-Faktor
K		Verteilungskoeffizient
k'		Kapazitätsfaktor
$\varkappa$	cm^2	Permeabilität
l	mm	Länge
L	mm	Säulenlänge
m	g	Masse
n		theoretische Trennstufenzahl
N		effektive Trennstufenzahl
η	mbar s	Viskosität (des Trägergases)
OF	m^2	Oberfläche (belegbare)
p	bar	Druck
Δp	bar	Druckdifferenz (zw. Säuleneingang und Auslaß)
p_i	bar	Eingangsdruck
p_o	bar	Ausgangsdruck (d.i. Atmosphärendruck)
p^*		Term, Def. s.S. 24 , Gl. 15
q	mm^2	Säulenquerschnittsfläche
q_{Gas}	mm^2	Strömungsquerschnittfläche
r		Retention
R_s		Auflösung
σ		Standardabweichung (Gaußfunktion)
t	s	Zeit
t_m	mm	Totzeit
t_m^*	s	Totzeit
t_{m+s}	mm	Bruttoretentionszeit
t_s	mm	Nettoretentionszeit

TZ		Trennzahl
u	$\frac{cm}{s}$	lineare Strömungsgeschwindigkeit
$\bar{u}$	$\frac{cm}{s}$	mittlere lin. Strömungsgeschwindigkeit
$\bar{u}_{opt}$	$\frac{cm}{s}$	optimale mittl. lin. Strömungsgeschwindigkeit
V	ml	Volumen
V_{dyn}	ml	(dynamisches) Gasvolumen
V_{max}	ml	(gesamtes) Gasvolumen
V_s	ml	Volumen im Strömungsmesser
v_p	$\frac{mm}{min}$	Papiervorschub
w_b	mm	Basisbreite eines Peaks
z		Index (C-Zahl in Alkanen)
Ø	mm	(lin.) Durchmesser

2. DIE SÄULENTYPEN UND DIE FORDERUNG

Ein gutes Trennsystem läßt sich durch die folgenden Parameter beschreiben: [2]

1. Analysenzeit	soll möglichst klein sein
2. Druckabfall	zwischen Säulenanfang und Säulenende soll klein sein (bis $p_{i(max)}$)
3. Temperatur	soll in einem technisch günstigen Bereich von 50°C bis 250°C liegen
4. Selektivität	die stoffspezifische Retention soll groß sein
5. Auflösung/ Trennleistung	sollen möglichst groß sein
6. Belastbarkeit	soll groß sein
7. Nachweisgrenze	inerter Träger (kein Verschlucken von Spuren)
8. Peakform	die symmetrische Form ist Bedingung für genaue Retentionsdaten

Die Geometrie der Säule beeinflußt Analysenzeit, Druckabfall, Auflösung/Trennleistung, Belastbarkeit und Peakform. Diese Parameter sind teilweise voneinander abhängig. Der notwendige Säuleneingangsdruck und die Analysenzeit ergeben sich aus dem Strömungswiderstand. Die Permeabilität ist ein Maß für die Gasdurchlässigkeit, entspricht also dem reziproken spezifischen Strömungswiderstand. Die gas-chromatographischen Trennsäulen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften je nach Typ: gepackte Säulen und Kapillarsäulen. In Tabelle 2 sind die beiden Säulentypen gegenübergestellt.

Tabelle 2

Vergleich: gepackte Säule und Kapillarsäule

System / Parameter	gepackte Säule	Kapillare
Trennleistung (n)	kleiner	größer
Permeabilität ($\varkappa$)	kleiner	größer
Belastbarkeit ($B_{g(90)}$)	größer	kleiner

Die Leistungsfähigkeit der Trennmethode steigern, heißt, das Trennsystem verbessern. Bei gepackten Säulen wäre eine Vergrößerung der Trennleistung, bei Kapillaren eine Vergrößerung der Belastbarkeit wünschenswert. Trägt man den Quotienten $\varkappa/H$ als Funktion der Belastung auf, Abb. 1, so erhält man ein Diagramm, das den Stand der Gas-Chromatographie zeigt. [3] In diesem Diagramm ist die bis jetzt erreichte Grenze des Fortschritts als gestrichelte Linie eingezeichnet. Diese gilt es, nach Möglichkeit, zu überschreiten. Andere Autoren wählen $\varkappa/H^2$, um den Stand der Chromatographie darzustellen.

Um mit einer Kapillare größere Substanzmengen trennen zu können, muß die Menge an Trennflüssigkeit pro Einheit Säulenlänge stark vergrößert werden. Wird die Filmdicke der Trennflüssigkeit größer, so steigt zwar die Belastbarkeit, jedoch die Trennleistung nimmt ab auf Grund stärkerer Diffusionseffekte in dem nun dickeren Film. Also muß die Innenoberfläche der Trennsäule drastisch vergrößert werden, um viel stationäre Phase bei geringerer Schichtdicke einbringen zu können. Die Permeabilität darf dabei jedoch nicht abnehmen. Das heißt, der Strömungswiderstand darf nicht ansteigen.

So wurde vorgeschlagen, [4], ein Bündel von einigen Tausend Kapillaren parallel zu schalten. Man erhält dadurch ein Trennsystem, das größere Substanzmengen auftrennen kann. Die Trennleistung dieses Kapillaren-Bündels hängt davon ab, ob es gelingt, viele identische Kapillaren herzustellen. Die Be-

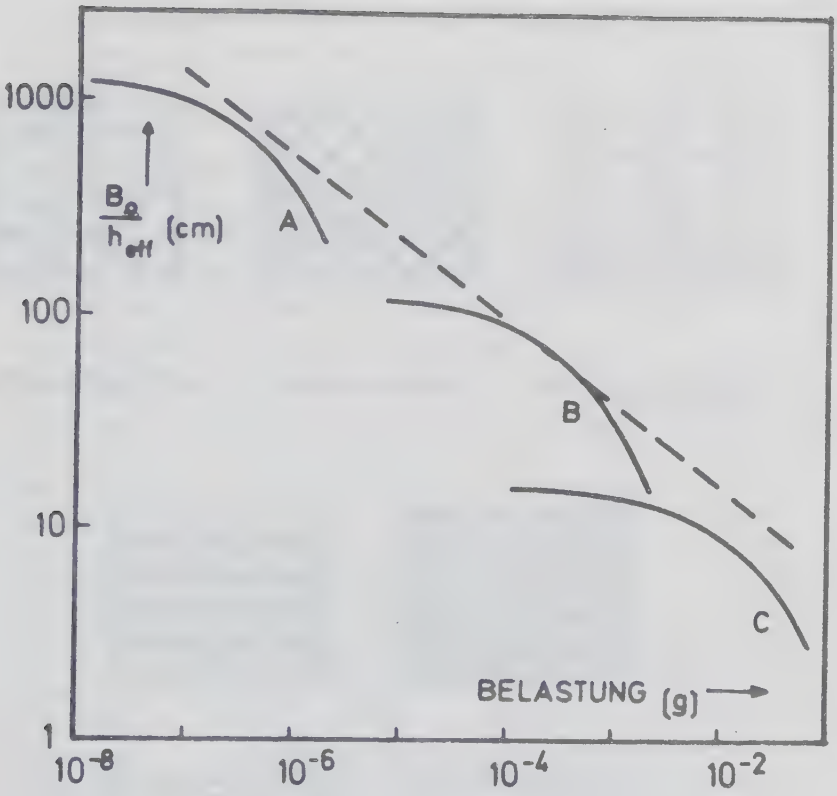


Abb. 1 *Der Quotient ϰ/H als Funktion der Belastung der Säule durch eine Probe*
A = Kapillarsäule, B = gep.analyt. Säule, C = gep.präp. Säule

dingung ist, daß bei allen Kapillaren eines Bündels die Retentionszeiten einer Komponente exakt gleich sein müssen. Jede Abweichung führt zu einem Abfall an Trennleistung. Bislang gibt es anscheinend diese Multi-Kapillare noch nicht. Hinweise darauf, wie man möglicherweise Multikapillaren herstellen könnte, hat A. Janik beschrieben [5]. Er schlägt vor, geeignete Formbleche übereinander zu legen und diese mit einem Rahmen zu versehen. Abbildung 2 zeigt die von ihm

vorgeschlagenen Multi-Säulen-Querschnitte.

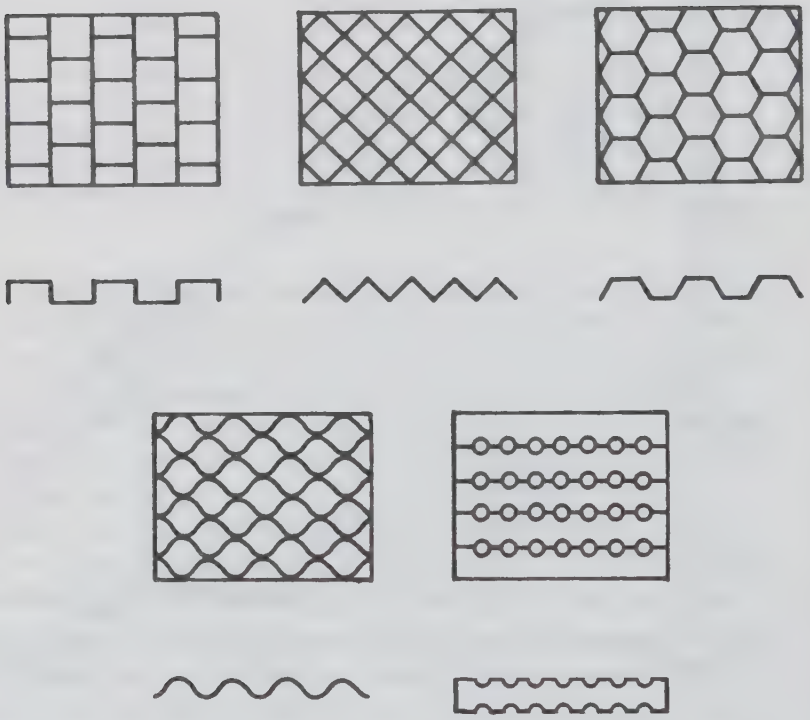


Abb. 2 Querschnitte von "Multicapillary Columns" nach A. Janik (Fig. 2, [5])

Voraussetzungen für ein Funktionieren dieser Kapillaren als Trennsäulen sind:

1. Hohe Präzision der Abmessungen der Elemente, damit viele Hohlräume konstanten Querschnitts entstehen, die den Gasstrom aufnehmen können.
2. Falls es nicht möglich ist, diese Multi-Säulen aufzuwickeln, sind einzelne Teilstücke herzustellen und aneinanderzukuppeln. Die Kupplungsteile müssen so beschaffen sein, daß kein Verlust an Trennleistung entsteht.

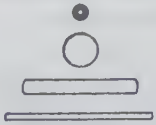
3. Die Multikapillare muß nach außen gasdicht sein.
4. Die Masse an Wandmaterialien und damit die Wärmekapazität sollen so gering wie möglich sein, damit wenigstens langsame Temperaturprogramme anwendbar sind.

Es würde zunächst vielleicht naheliegen, den Innendurchmesser einer Kapillare stark zu vergrößern. Eine Verdopplung des Durchmessers bedeutet doppelte Innenoberfläche, aber vierfaches Innenvolumen. Dadurch kommt man schnell in Bereiche, in denen mehr und mehr Moleküle überhaupt nicht mehr in Kontakt mit der Trennflüssigkeit treten.

Sie werden also einfach wie eine Inertsubstanz durch die Säule gespült. Es ist nun aber nicht zwingend notwendig, ein Säulenrohr mit kreisförmigem Querschnitt zu wählen. Für den Kreisquerschnitt sprachen bislang eher praktische Gründe. Angenommen, man nähme anstelle einer Kapillare des Durchmessers 0,25 mm ein Rohr mit einem Durchmesser von 25 mm, so würde das eine Vergrößerung der Innenoberfläche um den Faktor 100 bedeuten. Nehmen wir weiter an, das Rohr sei flachgewalzt worden. Die Tabelle 3 zeigt Vergleichswerte von Innenoberfläche und Innenvolumen bei Säulen mit verschiedenen Querschnitten.

Tabelle 3

Vergleich: Innenoberfläche und Innenvolumen verschiedener Kapillaren bei Säulen mit unterschiedlichem Querschnitt

Querschnitt	Innenmaß (mm)	Innenoberfläche (mm^2)	Innenvolumen (mm^3)
	0,25 Ø	0,79 . L	0,05 . L
	25 Ø	79 . L	490 . L
	2,5 x 37	79 . L	92 . L
	0,25x39	79 . L	9.8 . L

L = Säulenlänge (mm)

Ein flachgewalztes Rohr würde also bei Vergrößerung des Innenvolumens um den Faktor 20 eine Innenoberfläche haben, die 100 mal so groß ist. Das geringe Gasvolumen müßte einen guten Stoffaustausch der Substanzmoleküle zwischen Gasphase und Trennflüssigkeit ermöglichen.

Es ist bereits - wenn auch in Grenzen - technisch möglich, flache Säulen herzustellen, bei denen zwei Begrenzungsflächen in geringem Abstand über die gesamte Säulenlänge parallel laufen. Es wäre jedoch auch denkbar, gewellte Begrenzungsflächen einander berühren zu lassen, so, daß die Täler des oberen Blechs in derselben Ebene liegen wie die Maxima des unteren Blechs. Abbildung 3 zeigt das Schema der Anordnung. Für eine Säule müßten viele Bleche gemäß diesem Schema in der Reihenfolge a, b, a, b... übereinander gelegt werden.

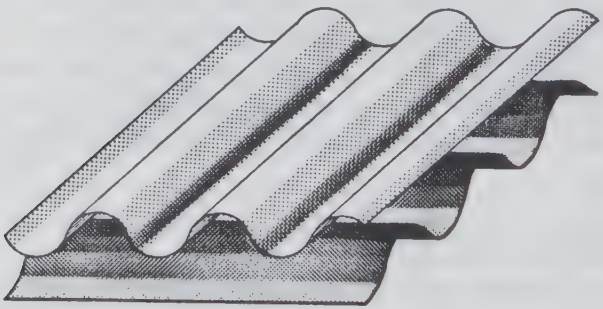


Abb. 3 *zwei um 90° gegeneinander verdrehte Wellblechstücke liegen übereinander*

Diese Anordnung von gewellten Blechen wird in statischen Mischsystemen verwendet. Die statischen Mischsysteme von Sulzer und von Kenics werden in Abschnitt 4 vorgestellt und ihre Verwendbarkeit in Säulen für die Gas-Chromatographie untersucht.

3. TRENNQUALITÄT VON SÄULEN

3.1 Theorie

Die eigentliche Trennung beruht auf physikalisch-chemischen Trennvorgängen. Es sind dies Verteilung und/oder Adsorption. Auch nach der Molekülgröße können verschiedene Stoffe voneinander getrennt werden. Mit dem Trenneffekt ist stets ein gegenteiliger (Misch-)Effekt verbunden. Substanzmoleküle im Dampf- oder Gas-Zustand zeigen die Tendenz, einen angebotenen Raum gleichmäßig auszufüllen, was einer Durchmischung entspricht. Der hauptsächliche Transportmechanismus hierfür ist die Diffusion.

Das Substanzgemisch wird als "Pfropf" auf die Säule gegeben. Es wäre ideal, wenn jede Komponente diese Gestalt einer schmalen Zone bis zum Säulenende beibehalten würde. Diffusion einerseits und die Tatsache, daß sich infolge der Gasströmung das Verteilungsgleichgewicht nicht einstellen kann, bewirken eine Pfropf-Verbreiterung und folglich auch eine Peakverbreiterung. Im Idealfall werden die Komponenten so eluiert, daß die voreilende Komponente die Säule bereits vollständig verlassen hat, ehe die nachfolgende kommt. Je breiter nun die Zonen sind, desto stärker muß die Trennkraft sein, damit zwei Komponenten genügend weit auseinandergezogen und damit getrennt werden. Die Trennkraft wird durch den Quotienten aus Retentionszeit einer Komponente und Halbwertsbreite des zugehörigen Peaks charakterisiert. Die Trennstufenzahl ist ein Maß für die Trennkraft [6] [7]. Man definiert die theoretische Trennstufenzahl (n).

Es ist $n = \left(\frac{t_{m+s}}{\sigma}\right)^2 = 16\left(\frac{t_{m+s}}{w_b}\right)^2 = (8\ln 2)\left(\frac{t_{m+s}}{b_{0,5}}\right)^2$

t_{m+s} = Gesamt(Brutto-)Retentionszeit
w_b = Basisbreite eines Peaks
$b_{0,5}$ = Halbwertsbreite eines Peaks

Die Herleitung der Trennstufenzahl erfolgt analog der Zahl der theoretischen Böden einer Destillationskolonne. Allgemein

wird vereinfachend die Gaußsche Glockenkurve als Idealform eines Peaks angenommen. Hieraus folgt der Zusammenhang von σ, w_b und $b_{0,5}$. Jedoch als korrektes Modell für die Form eines idealen chromatographischen Peaks wird die Poisson-Verteilung angegeben [8]. Allerdings ähnelt die Poisson-Verteilung infolge der sehr hohen Zahl der Verteilungsschritte schon sehr stark einer Gauß-Kurve. Die Peakform läßt sich recht gut mit Hilfe der "zentralen statistischen Momente" für diese Kurven beschreiben [9].

Ein Substanzmolekül, das durch eine Trennsäule hindurchgespült wird, hält sich dabei abwechselnd in der Gasphase und in der stationären Phase auf. Einen Vorwärtstransport erfährt es nur in der Gasphase. Dieser ist für alle Moleküle gleich. Unterschiedlich und für jede Substanz charakteristisch ist dagegen die Summe der Aufenthaltszeiten in der stationären Phase. Jeder Substanzpfropfen erfährt eine Ausdehnung während des Durchgangs durch die Säule. Diese Ausdehnung kann man sich formal aus einem Anteil in der Gasphase und einem in der stationären Phase zusammengesetzt denken. Kaiser [10] [11] versucht in seiner Trennstufenzahl (n_{Kaiser}) diese formale Aufteilung zu berücksichtigen. Er definiert:

$$n_{Kaiser} = (8\ln 2)\ \frac{(t_s\ t_{mis})}{(b_{0,5})^2} = (8\ln 2)\ \frac{t_s(t_m+t_s)}{(b_{0,5})^2}$$

Schließlich wurde noch die effektive Trennstufenzahl (N) definiert [12]:

$$N = (8\ln 2)\ \frac{(t_s)^2}{(b_{0,5})^2}$$

Sie stellt die Verbindung zur Van-Deemter-Gleichung her. Die Van-Deemter-Gleichung faßt die geometrischen und die retentionsmäßigen Faktoren mit den Arbeitsbedingungen für isotherme und isobare Verhältnisse zusammen [13].

So gibt es nun bereits drei Größen, die einen objektiven Vergleich der Trenneigenschaften verschiedener Säulen untereinander ermöglichen sollen. Der Vergleich der Trennstufenzahl nach Kaiser mit der theoretischen und der effektiven Trennstufenzahl zeigt die unterschiedliche Berücksichtigung der Totzeit als Faktor für die Trennkraft.

$$n = (8\ln 2)\,\frac{(t_m+t_s)(t_m+t_s)}{(b_{0,5})^2}$$

$$n_K = (8\ln 2)\,\frac{(t_m+t_s)(t_s)}{(b_{0,5})^2}$$

$$N = (8\ln 2)\,\frac{(t_s)(t_s)}{(b_{0,5})^2}$$

Der mathematische Zusammenhang dieser drei Trennstufenzahlen lautet:

$$n_{Kaiser} = n\,\frac{k'}{(k'+1)}\,;\quad N = n_K\,\frac{k'}{(k'+1)} = n\,\frac{(k')^2}{(k'+1)^2},$$

wobei das Kapazitätsverhältnis $k' = t_s/t_m$ ist. Die Totzeit, also die Minimalzeit, in der eine Substanz die Säule durcheilen kann, wird bestimmt von Größe und Geometrie des Gasraums einer Säule und deren Anschlußleitungen.

Die chemische Trennkraft allein wird durch das Retentions-(Zeit-)verhältnis (r) ausgedrückt: $r = t_s(2)/\,t_s(1) > 1$. Sie gilt für eine Säule und ein Substanzpaar. Sie ist ein Maß für die Selektivität der stationären Phase (in bezug auf ein Substanzpaar). Einfacher zu messen ist das Gesamt-(Brutto-)Retentionsverhältnis (α):

$$\alpha = \frac{t_{m+s}\ (2)}{t_{m+s}\ (1)} = \frac{t_m + t_s\ (2)}{t_m + t_s\ (1)}$$

Hierbei wird die Totzeit (t_m) berücksichtigt. Die Brutto-Retentionszeiten werden gemessen als die Zeit, die vom Beginn der Einspritzung bis zum Erscheinen des jeweiligen Peakmaximums vergangen ist. Das Retentionsverhältnis sagt daher nichts über die für die Praxis so wichtige Gesamtdauer der Analyse aus. Das Retentionsverhältnis sagt auch nichts über die Auflösung zweier Peaks aus. Zwei Peaks eines Chromatogramms mit großem Retentionsverhältnis können dennoch stark überlagert sein, wenn sie sehr breit sind.

Die Auflösung ist ein Maß für die reziproke Überlagerung und ist folgendermaßen definiert: Auflösung = Retentionsdifferenz/Summe der Halbwertsbreiten. Eine Auflösung $R_s = 1$ bedeutet eine 4-σ-Trennung, d. h. der Schnittpunkt zweier Peaks liegt bei 13,4% der Peakhöhe (gleichhohe, symmetrische Peaks vorausgesetzt). Eine Auflösung $R_s = 1{,}5$ bedeutet 6-σ-Trennung, d. h. die Peaks erscheinen für den Betrachter als vollständig getrennt. Für quantitatives Arbeiten und für präpa-

rative Chromatographie ist eine gute Auflösung anzustreben.

Aus der Laborpraxis wurde ein einfaches und anschauliches Maß für die Trennleistung einer Säule entwickelt [14], die Trennzahl TZ. Man betrachtet einen Bereich von 100 Retentionsindex-Einheiten, also zwei benachbarte Glieder einer Homologen-Reihe (meist n-Alkane). Die Trennzahl gibt an, wieviele Peaks zwischen zwei benachbarten Homologen, mit 4,7-σ-Trennung, Platz haben. Es gilt:

$$TZ = \frac{(t_z - t_{z+1})}{(b_{0,5(z)} + b_{0,5(z+1)})} - 1$$

Gepackte Säulen erreichen Trennzahlen von etwa 1 bis 10, Kapillaren liegen im Bereich bis 50.

Der Trennzahl äquivalent ist die "effective peak number" EPN [15]. Nur geht man dabei von einem 4-σ-Abstand der Peakmaxima aus (4-σ-Trennung). Beide Größen lassen sich ineinander umrechnen, wenn man berücksichtigt, daß die Halbwertsbreite des Peaks (gauß-förmig), mit dem Faktor $2/\sqrt{2 \ln 2}$ multipliziert, die Basisbreite ergibt. Vorteile, die für die Verwendung der Trennzahl sprechen:

1. Eine Einspritzung mit zwei benachbarten n-Alkanen ist notwendig
2. Drei Größen sind zu messen: Peakabstand und zwei Halbwertsbreiten
3. Die Messung der Totzeit entfällt (s. Trennstufenzahl)
4. Anschaulich ist die Trennzahl als maximale Peakzahl in einem Bereich Δt
5. Die für eine Trennung notwendige Trennzahl läßt sich leicht berechnen
6. Die Trennzahl kann auch bei druck- oder temperaturprogrammiertem Arbeiten benutzt werden.

Der Geltungsbereich der Trennzahl ist der Bereich zwischen den beiden Referenzpeaks, also der k'-Bereich, in dem TZ gemessen wurde. Säulenüberlastungen führen stets zu falschen Werten, die für eine Bestimmung sowohl von Trennzahl als auch

von Trennstufenzahl unbrauchbar sind. Die Trennstufenzahl gilt nur bei dem zugehörigen k'-Wert, bei isothermer und isobarer Analyse. Die genaue Totzeit muß ermittelt werden.

Der Quotient aus Trennstufenzahl und Säulenlänge ist nahezu unabhängig von der Länge der Säule. Deshalb ist sie zum Vergleich von Säulen mit verschiedener Geometrie gut geeignet. Die Trennzahl zeigt dagegen eine kompliziertere Abhängigkeit von der Säulenlänge [16].

Es gibt noch eine Reihe weiterer "Leistungsparameter", die zur Charakterisierung einer Säule und zum objektiven Säulenvergleich dienen sollen. Sie haben sich jedoch in der Praxis nicht durchsetzen können. Erwähnt seien:

die "reale" Trennstufenzahl nach Kaiser [17]
der Leistungsindex nach Guiochon [18]
der Leistungsindex nach Golay [19]
der Säulentest nach Grob [20]

Als Basis zur Beurteilung der hergestellten Trennsäulen wurde die Trennstufenzahl (n bzw. N) verwendet, da die Auswirkung einer veränderten Säulengeometrie untersucht werden soll, und sich die Van-Deemter-Gleichung hierfür gut eignet. Die Trennstufenzahl (n oder N) ist von der Länge der Säule abhängig. Man definiert deshalb die Trennstufenhöhe (h oder H):

$h = L / n$ bzw. $H = L / N$, also $H = f(L, N)$.

Die Trennstufenhöhe hängt aber außerdem von der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase in der Säule ab. Diese Abhängigkeit wird durch die Van-Deemter-Gleichung beschrieben: $H = A + B/u + C.u$ [21] [22]. Ihre graphische Darstellung zeigt eine Kurve mit Minimum (Abb. 4).

Das Minimum gibt die optimale mittlere Strömungsgeschwindigkeit an, bei der die Trennstufenhöhe am kleinsten und die Trennleistung am größten ist. Dies ist also der optimale Arbeitspunkt. Bedauerlicherweise gibt es aber nicht eine einzige Strömungsgeschwindigkeit, sondern eine Strömungsgeschwindigkeit am Säulenanfang und eine davon verschiedene am Säu-

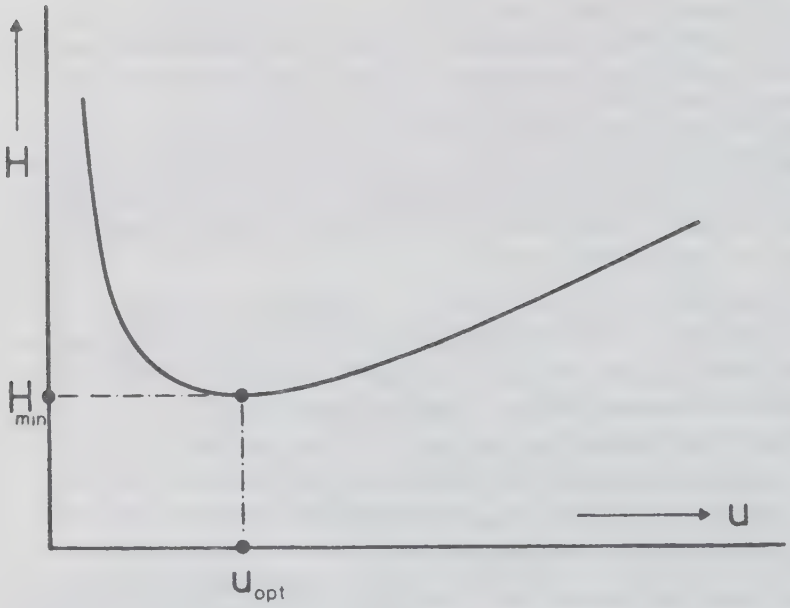


Abb. 4 Van-Deemter-Kurve H = f(u)

lenende. Ursache ist die Kompressibilität der Gase. Dies bedeutet aber, daß nur an einem Punkt an der Säule die optimale Strömungsgeschwindigkeit auftreten kann, und daß die mittlere Trennstufenhöhe stets größer als die minimale Trennstufenhöhe ist. Es ist sinnvoll, die Trennleistung nicht auf u_o zu beziehen, sondern es ist besser, p und u zu betrachten:

es gilt: $p_i\ u_i = p_o\ u_o = p\ u$.

Ideal wäre die Säule, die so gebaut ist, daß der Trennprozeß über die ganze Säulenlänge optimal ablaufen könnte. Um dies zu erreichen, kann man eine "Trompetensäule" bauen, deren Querschnitt vom Säuleneingang an zunimmt. Der größte Strömungsquerschnitt wäre dann am Säulenende erreicht - entsprechend der Ausdehnung des Gases mit abnehmendem Druck. Diese Säule wurde gebaut [23], ohne daß jedoch spektakuläre

Ergebnisse gefunden wurden. Dies wird unter anderem darauf zurückgeführt, daß der tatsächliche Säulendurchmesser dem idealen Durchmesser aus technischen Gründen nur schlecht angepaßt werden konnte. Es trat auch Überlastung am dünnen Säuleneingang und/oder ein Zuviel an Trennflüssigkeit am Säulenausgang auf. Denkbare Abhilfen wären demzufolge, einen Gradienten in der Belegungsstärke einzuführen. Damit wird a) der relativ hohen Probenkonzentration am engen Säulenanfang (schmale Zonen) und b) der Verdünnung der Probe durch Peakverbreiterung gegen Säulenende Rechnung getragen. Die Peakverbreiterung ist der Quadratwurzel des Produktes aus Trennstufenhöhe und Säulenlänge proportional. Jetzt gilt die Beziehung $p_i\ q_i = p_o\ q_o = p\ q$ (q = Säulenquerschnitt). Für eine zylindrische Säule, Durchmesser konstant, muß anderweitig Platz für das durch Expansion vergrößerte Gasvolumen geschaffen werden.

Bei einer herkömmlichen gepackten Säule ist der mittlere, freie, vom Gas durchströmbare Querschnitt über die ganze Säulenlänge konstant. Läßt man aber den freien Querschnitt ($\varepsilon.q$) längs der Säule zunehmen, so vermag die Säule gegen ihr Ende mehr Gas aus dessen Expansion aufzunehmen, und man erhält eine konstante Strömungsgeschwindigkeit. Es gilt nun: $q\varepsilon_i p_i = q\varepsilon_o p_o = q\varepsilon p$.

Der sich während des Trennprozesses verdünnenden Probe müssen Stärke der Belegung bzw. belegbare Oberfläche angepaßt werden. Die praktische Berücksichtigung dieser Überlegungen wurde anscheinend bisher versäumt. Es erhebt sich jedoch die Frage, ob die Veränderungen überhaupt nennenswerten Erfolg erwarten lassen konnten. Folglich muß die Trennstufenhöhe in einem anderen Zusammenhang gesehen werden.

Während also bislang die Funktion $H = f(u)$ betrachtet wurde, bei der durch Optimierung u_{opt} gesucht wurde, so ist nunmehr $H = f(l)$ zu betrachten [24]. Das heißt, man beachtet den Verlauf der Trennstufenhöhe H in Abhängigkeit der l-Koordinate der Säulenlänge: $H = f(l)$.

Die Abhängigkeit der Trennstufenhöhe von den übrigen Para-

metern sieht nun so aus:

$$H = f(l, L, \eta, \varkappa, p_i, p_o, A, B, C)$$

Gefragt wird nach der Gleichung, die die Trennstufenhöhe als Funktion der Säulenlängsachse angibt. Gegeben ist $H = f(u) = A + B/u + C.u$. Diese Funktion ist als Maß für die Säulenqualität und damit als Ausgangsgleichung für Optimierungen der Trennleistung ungeeignet, denn u ist weder konstant noch linear von der Säulenlänge abhängig.

Gesucht wird $H = f(l)$. Es gilt *[24]*:

(1) $H = A + B/u + C.u$

aus dem idealen Gasgesetz, $p.V = p_o V_o = \text{const.}$, folgt:

(2) $p_i u_i = p_o u_o$

(3) $p_i u_i = p\, u$

unter der Voraussetzung, daß $u_o q = F_o = V / t$; $q = \text{const.}$, $t = \text{const.}$

Es gilt ferner das Gesetz von Darcy für ideale Gase, das in dieser Form die Kompressibilität der Gase, nicht aber den sog. "slip flow" (nach Klinkenberg) berücksichtigt *[25]*:

(4) $$\varkappa = \frac{2 p_o u_o \eta L}{p_i^2 - p_o^2}$$

(5) $$p = \sqrt{p_i^2 - \frac{2 p_o u_o l \eta}{\varkappa}}$$

(6) $$p_o u_o = \frac{(p_i^2 - p_o^2)\,\varkappa}{2 \eta L}$$

(7) $$p = \sqrt{p_i^2 - \frac{(p_i^2 - p_o^2)\,l}{L}} \equiv \sqrt{y}$$

Abb. 5 Gleichung 4 bis 7

Mit Gleichung 7 läßt sich der Druck an jeder Stelle in der Säule berechnen (p = f(l)).

Durch Einsetzen von Gleichung 3 in Gleichung 1 ergibt sich Gleichung 8:

$$(8) \qquad H = A + \frac{B}{p_i u_i} p + C p_i u_i \frac{1}{p}$$

$$(9) \qquad H = A + \frac{2 B L \eta \sqrt{y}}{\varkappa (p_i^2 - p_o^2)} + \frac{C \varkappa (p_i^2 - p_o^2)}{2 L \eta \sqrt{y}}$$

Abb. 6 Gleichungen 8 und 9

Aus Gleichung 2, 6, 7 und 8 erhält man Gleichung 9. Gleichung 9 ist die gesuchte Gleichung H = f(l,L,p_i,p_o,η,$\varkappa$,A,B,C), wobei u durch andere Parameter ersetzt wurde. Gleichung 9 gibt an, wie groß die Trennstufenhöhe eines Abschnitts l einer gegebenen Säule ist. Gemessen wird l ab Säuleneingang. Variiert man l in dem Bereich von Null bis L (Gesamtlänge), so ändert sich H als Funktion von l, und man kann einen Mittelwert $\bar{H}$ als mittlere Trennstufenhöhe angeben. Die Brechung von $\bar{H}$ erfolgt über die Fläche AE, wobei $AE = \int_0^L H \, dl$ ist. Die Abb. 7 zeigt das Diagramm H = f(l), sowie AE, die Fläche unter der Kurve.

Die mittlere Trennstufenhöhe ist so definiert, daß die Beziehung gilt:

$$\bar{H} = AE/L = 1/L \int_0^L H \, dl.$$

Es folgt die Berechnung von $\bar{H}$:

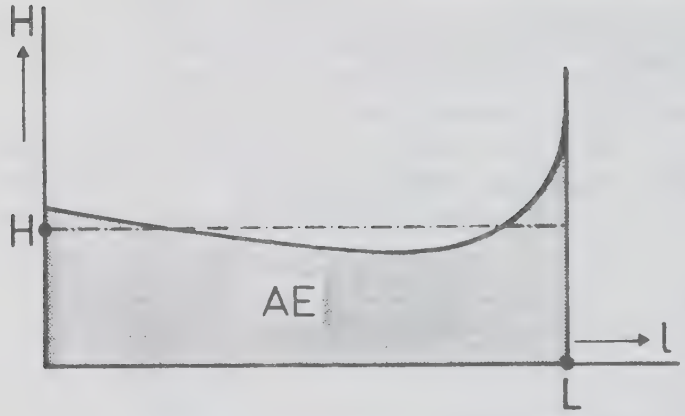


Abb. 7 *Trennstufenhöhe als Funktion der Länge in einer Säule*

$$(10) \qquad AE = \int_0^L H \, dl \quad ; \quad H \text{ aus Gleichung } 9 \; ;$$

$$(11) \qquad AE = T_1 + T_2 + T_3$$

$$T_1 = \int_0^L A \, dl = AL$$

$$T_2 = \int_0^L \frac{2BL\eta\sqrt{y}}{\varkappa (p_i^2 - p_o^2)} \, dl = \frac{4L^2\eta \, (p_i^3 - p_o^3)}{3\varkappa \, (p_i^2 - p_o^2)^2}$$

$$T_3 = \int_0^L \frac{C\varkappa (p_i^2 - p_o^2)}{2L\eta\sqrt{y}} \, dl = \frac{C\varkappa \, (p_i - p_o)}{\eta}$$

Abb. 8 *Gleichungen 10 und 11*

Die Randbedingungen sind: A, B, C bzw. k' sind unabhängig von 1. Die vollständige Gleichung für $\bar{H}$ zeigt Abb. 9:

$$(12) \qquad \bar{H} = \frac{AE}{L} = A + B\,\frac{4L\eta(p_i^3 - p_o^3)}{3\varkappa(p_i^4 - p_o^4)^2} + C\,\frac{\varkappa(p_i - p_o)}{\eta L}$$

Abb. 9 Gleichung 12

Unter normalen GC-Bedingungen ist der Säulenenddruck p_o gleich dem Atmosphärendruck, also P_o = 1 bar. Somit hängt $\bar{H}$ nur noch von p_i, dem Säuleneingangsdruck ab. Jetzt wird der optimale Säuleneingangsdruck $p_{i(opt)}$ berechnet, bei dem $\bar{H}$ den kleinsten Wert annimmt: $\bar{H} \longrightarrow \bar{H}_{Min}$.

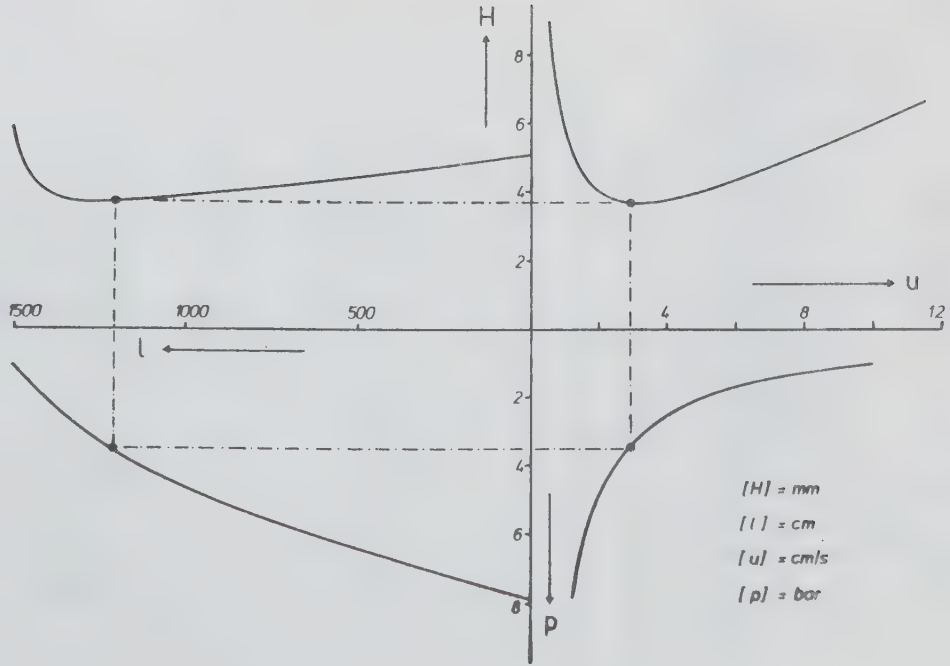


Abb. 10 *Gesamtdiagramm: p = f(l), H = f(u), u = f(p), H = f(l)*

Es gilt:

(13) $$\frac{d\bar{H}}{dp_i} = T_4 + T_5 + T_6$$

$$T_4 = \frac{dA}{dp_i} = 0$$

$$T_5 = B\,\frac{4L\eta}{3\varkappa}\,\frac{-p_i^4 - 3p_i^2p_o^2 + 4p_ip_o^3}{(p_i^2 - p_o^2)^3}$$

$$T_6 = C\,\frac{\varkappa}{\eta L}$$

(14) $$\frac{d\bar{H}}{dp_i} = 0 \quad , \text{bei } H_{min} \text{ und } p_{i(opt)} ;$$

(15) $$\frac{C\,\varkappa^2}{B\eta^2L^2} = P^* \equiv \frac{4}{3}\,\frac{p_i^4 + 3p_i^2p_o^2 - 4p_ip_o^3}{(p_i^2 - p_o^2)^3}$$

Abb. 11 Gleichungen 13 bis 15

Eine einfache Berechnung von $p_{i(opt)}$ ist nicht möglich. So bietet sich eine graphische Lösung an, falls man nicht ein numerisches Verfahren mit Rechner-Unterstützung verwenden will. Man trägt $P^* = f(p_i)$ in doppelt-logarithmischem Maßstab auf. Abbildung 12 zeigt ein Beispiel: (p_o = 1 bar)

Um $p_{i(opt)}$ graphisch zu bestimmen, setzt man die gemessenen Werte und die Konstante η in die folgende Gleichung ein und erhält P^*_{opt} bzw. lg P^*_{opt} als Ordinatenwert. Aus der Kurve liest man den Abszissenwert lg $p_{i(opt)}$ ab und berechnet $p_{i(opt)}$.

$$(C\,\varkappa^2) \;/\; (B\eta^2L^2) = P^*$$

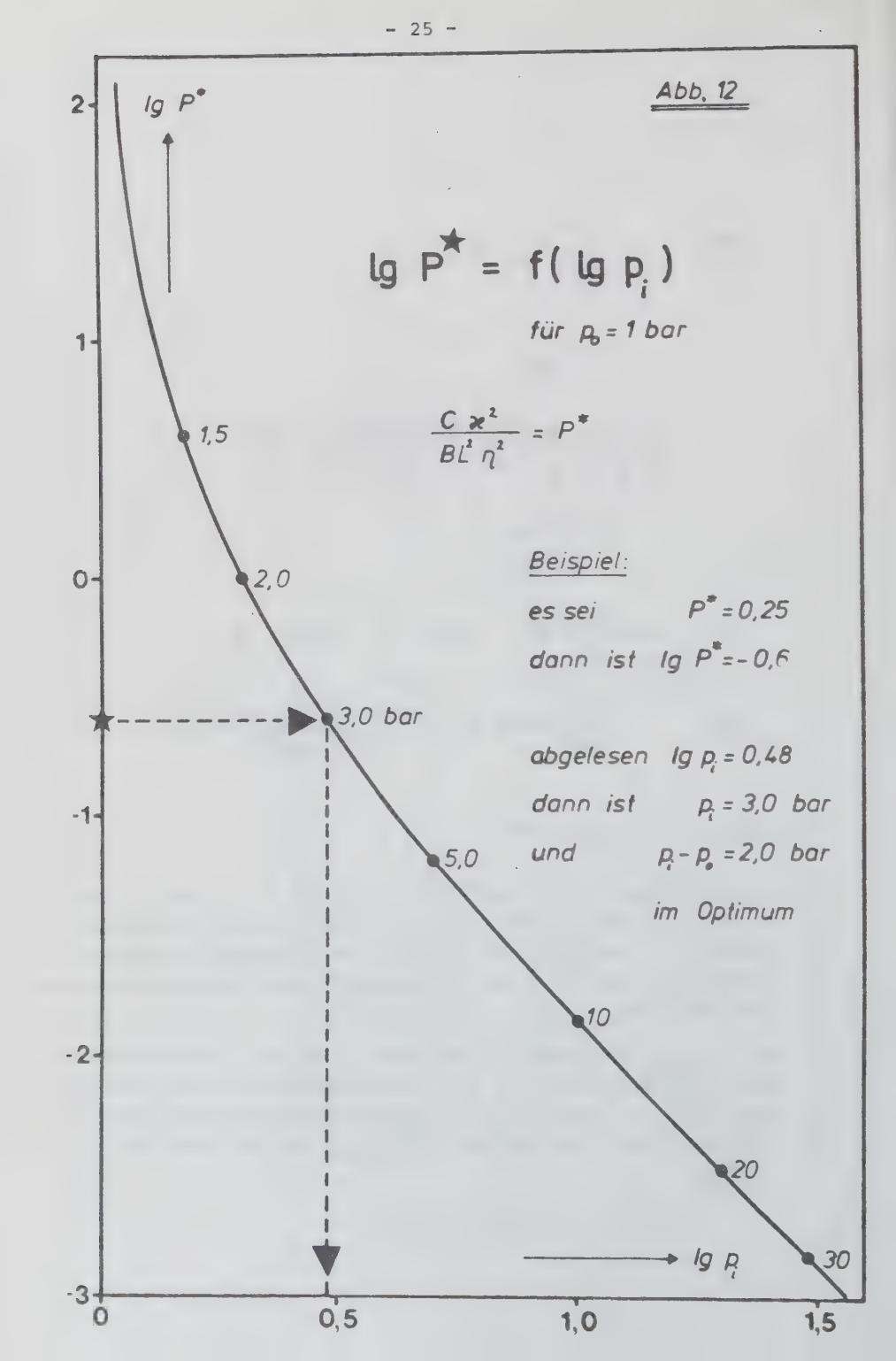


Abb. 12
lg P*
lg P* = f(lg p_i)
für p_o = 1 bar
C x²
BL² η²
= P*
Beispiel:
es sei P* = 0,25
dann ist lg P* = - 0,6
abgelesen lg p_i = 0,48
dann ist p_i = 3,0 bar
und p_i - p_o = 2,0 bar
im Optimum
1,5
2,0
3,0 bar
5,0
10
20
30
lg p_i
2
1
0
-1
-2
-3
0
0,5
1,0
1,5

So konnte nachgewiesen werden, daß der Vorteil einer Trompetensäule im Vergleich zu einer zylindrischen Säule so gering ist, daß die aufwendige Herstellung einer Trompetensäule nicht gerechtfertigt scheint [26].

Gleichung (15) läßt sich so umformen, daß nur $\varkappa/\eta L$ auf der linken Seite erscheint:

$$(16) \quad \varkappa/\eta L = \sqrt{B/C} \cdot \frac{2\sqrt{p_i^4 + 3\,p_i^2\,p_o^2 - 4\,p_i\,p_o^3}}{\sqrt{3\,(p_i^2 - p_o^2)^3}}$$

Setzt man den Ausdruck $\varkappa/\eta L$ in Gleichung 12 ein, so erhält man die Funktion $\bar{H}_{min} = f(p_i, p_o, A, B, C)$. Bei sehr hohen Eingangsdrucken kann p_o gegenüber p_i vernachlässigt werden. Dadurch fallen die gemischten Glieder weg, und man erhält Gleichung 16a aus Gleichung 16:

$$(16a) \quad \varkappa/\eta L = \sqrt{B/C} \cdot 2 \,/\, (p_i \sqrt{3});$$

und mit der ebenso vereinfachten Gleichung 12 ergibt sich:

$$(17) \quad \bar{H}_{min} = A + 4\sqrt{BC} \,/\, \sqrt{3} = A + 2{,}31\sqrt{BC}$$

Differenziert man die Van-Deemter-Gleichung (1) nach u und setzt die erste Ableitung gleich Null, so ergibt sich als optimale Strömung $u_{opt} = \sqrt{B/C}$ und als kleinste Trennstufenhöhe $H_{min} = A + 2\sqrt{BC}$ (19).

Der Vergleich von (17) und (19) zeigt, daß auch ein hoher und richtiger Eingangsdruck trotz des großen Strömungsbereichs von u_i bis u_o insgesamt nur zu einem Verhältnis $\bar{H} / H_{min} > 2{,}31 / 2{,}00 = 1{,}15$ führt, da $\bar{H}$ stets größer als $\bar{H}_{min}$ ist.

Dies zeigt, daß einerseits eine konventionelle (zylindrische) Säule schon viel besser ist, als man nach der Van-Deemter-Kurve zunächst erwartet. Andererseits kann man durch einen trompetenartig erweiterten Säulenquerschnitt nur bis zu 15% mehr Trennstufen erreichen, unter der Annahme, daß eine Überlastung der Säulen in beiden Fällen die gleiche Verminderung der Trennleistung ergibt.

3.2 Praktische Anwendung

In welchem Sinne ist nun logisch vorzugehen, wenn man eine Verbesserung gaschromatographischer Säulen anstrebt? Kleiner Strömungswiderstand bedeutet große Permeabilität. Das heißt, daß sich bei mäßigem Eingangsdruck lange Trennsäulen verwenden lassen. Wünschenswert ist ferner eine große Oberfläche bei kleinem Innenvolumen.

Betrachtet man nun ein Diagramm: $\lg \varkappa = f(\lg (OF/V))$, (Abb. 13), so findet man für WCOT-Kapillaren eine Gerade. Die theoretische Permeabilität für diese Kapillaren läßt sich nach der Gleichung $\varkappa = d^2 / 32$ berechnen, die Innenoberfläche nach $OF = \pi dL$ und das Innenvolumen nach $V_i = d^2 L \pi / 4$. Die sich dabei ergebende Gerade stellt eine Grenzlinie dar. Alle bekannten Trennsäulen liegen auf Punkten auf der Seite der Grenzlinie, die kleineren $\varkappa$- und kleineren OF/V-Werten entspricht. Der Pfeil gibt die Richtung an, in der bessere Säulen ihren Standort haben werden.

Auch für gepackte Säulen mit nicht porösen, kugelförmigen Teilchen als Trägermaterial läßt sich eine Gerade zeichnen. Die Permeabilität erhält man aus dem Teilchendurchmesser: $\varkappa = d_p^2 / 1012$. Im Vergleich zum Gasvolumen der Säule ist die Gesamt-Teilchenoberfläche relativ klein. Diese Gerade wird also auf der Seite der ungünstigen Werte liegen (s. Abb. 13).

Nach Arbeiten von Kahel [27], Aichele [28], Linss [29] und Härtter [30], erreichen Säulen mit faserigen Trägern in keinem Fall die Qualität einer (Kugel-)gepackten Säule, wenn es um das Strömungsverhalten und die belegbare Oberfläche geht. In das Diagramm $\lg \varkappa = f(\lg (OF/V))$, Abb. 13, wurden einige Säulen mit Fasern-Füllung eingezeichnet (kleiner Kreis).

Eine Annäherung an die Kapillarsäule hinsichtlich Oberfläche und Permeabilität im Sinne von "präparativen Kapillaren" war durch faserige Träger nicht möglich. Der Strömungswiderstand steigt bei faserigen Trägern mit zunehmender Oberfläche nachweislich stark an, vergleichbar etwa den Eigenschaften kugelförmiger Träger. Offensichtlich variieren die bei Faserfül-

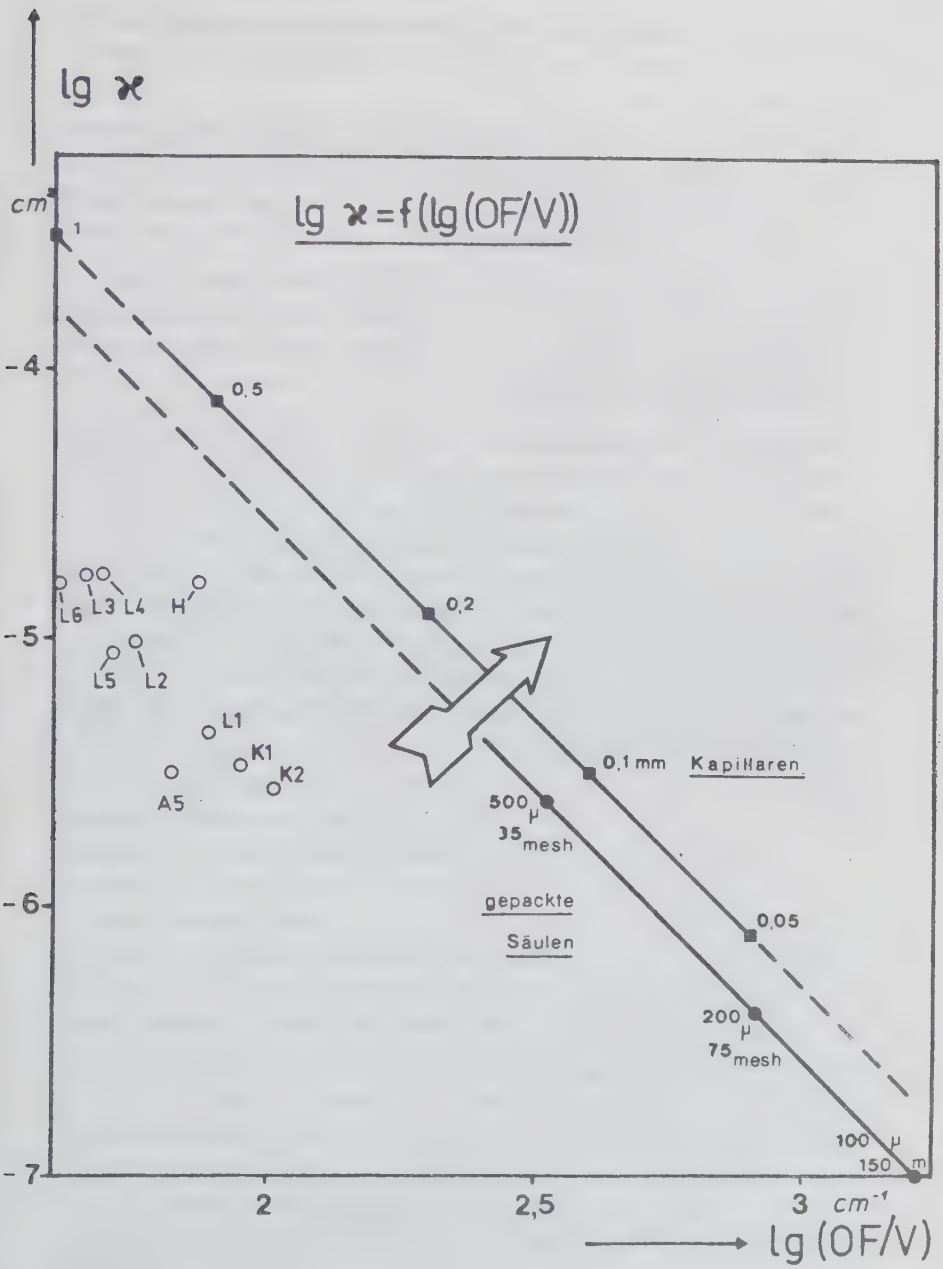


Abb. 13 *Theoretische Säulenqualität als Verhältnis von Permeabilität zum Quotienten aus belegbarer Oberfläche und Gasvolumen*

lungen auftretenden Hohlräume hinsichtlich Form und Volumen beträchtlich. Daraus resultiert ein ungünstiges Strömungsverhalten für Gase.

Zusätzlich wird die Trennleistung durch "pool-Bildung" vermindert. An den Berührungspunkten, wo sich zwei Fasern kreuzen, bildet die Trennflüssigkeit leicht solche "pools", d. h. tröpfchenförmige Verdickungen.

Sehr gute chromatographische Eigenschaften verspricht ein SiO_2-Trägermaterial, das aus dreidimensionalen Netzen besteht. Dieses Material wurde von V. Pretorius u. a. über Emulsions- und Schäumtechniken hergestellt [35].

Im Bestreben, belastbare Säulen in Richtung Kapillare zu entwickeln, muß beachtet werden, daß die eingebrachte größere Oberfläche in ihrer Richtung nicht zufällig verteilt ist. Vielmehr sollte sie der Strömungsrichtung angepaßt werden, wobei einer zu starken Vergrößerung des freien Querschnitts durch geeignete Formgebung zu begegnen ist. Durch geschickte Umschichtung der laminaren Strömungsfäden kann ein guter Kontakt aller Moleküle mit der Trennflüssigkeit erreicht werden. Die Technik der Fluid-Mischsysteme könnte der Lösung dieser Probleme dienlich sein.

4. STATISCHE MISCHELEMENTE

4.1 Der statische Mischer von Sulzer

Den Unterlagen der Firma Sulzer, Winterthur, wurde die Beschreibung der Funktion dieser Mischsysteme entnommen.

Das Ziel aller Mischverfahren ist das Erreichen einer möglichst gleichmäßigen räumlichen Verteilung mehrerer Komponenten. Dies wird immer durch Transportvorgänge erreicht, bei denen verschiedene zu mischende Komponenten relativ zueinander bewegt werden. Als Transportmechanismus treten die Diffusion, die Turbulenz sowie das laminare Verlagern von Stromfäden auf. Bei den mechanischen Mischmethoden wird vor allem die Turbulenz und das laminare Verlagern ausgenutzt [31]. Der Sulzer-Mischer ist aus Mischelementen aufgebaut. Jedes Mischelement besteht aus geriffelten Lamellen. Diese sind derart aufeinandergeschichtet, daß sich offene, sich kreuzende Kanäle bilden [32]. Abbildung 14 zeigt ein Modell des Sulzer-Mischers. Man sieht ein Glasrohr mit den Mischelementen. Die Mischelemente bestehen aus Wellblech-Paketen, die so angeordnet sind, daß jedes folgende Paket um 90° gedreht eingesetzt wurde. Jedes Blechpaket ist aus einem Stapel von gewellten Einzelblechen aufgebaut. Die Einzelbleche sind in der Reihenfolge a,b,a,b... aufeinander gelegt, derart, daß alle zweiten Bleche (b) immer um 90° verdreht gegen die Bleche (a) zu liegen kommen. Dadurch entsteht ein System sich kreuzender Kanäle. Die Hauptkomponente strömt von links nach rechts durch das Rohr. Eine zweite Komponente wird durch das eingeschmolzene Glasrohr (links im Bild) dem Mischelement zugeführt.

In den offenen, sich kreuzenden Kanälen jedes Mischelements wird das Fluid in einzelne Ströme aufgespalten. An jeder Kreuzungsstelle wird eine Teilmenge in den kreuzenden Kanal abgeschert. Eine Inhomogenität gleicht sich im ersten Mischelement zweidimensional und im folgenden, um 90° verdreht, dreidimensional aus. Abbildung 15 zeigt die Funktionsweise des Sulzer-Mischers.

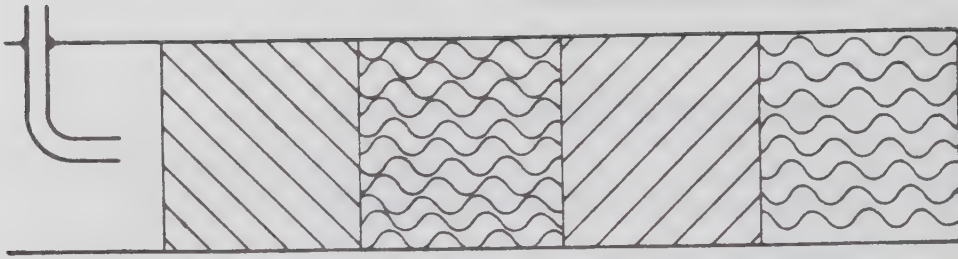


Abb. 14 *Modell des Sulzer-Mischers*
Strömung von links nach rechts

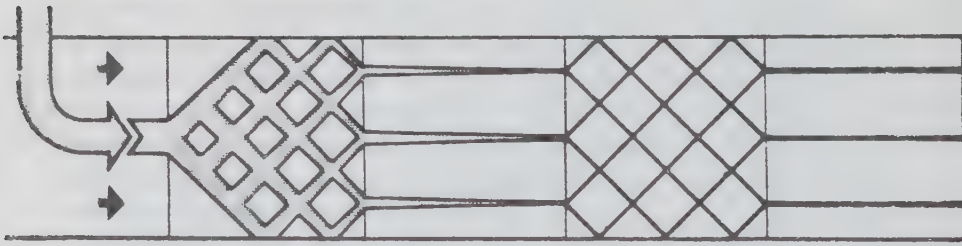


Abb. 15 *Funktionsweise des Sulzer-Mischers*
Mischen durch Strom-Teilung

4.2 Der statische Mischer nach Kenics (STATIC MIXER^{R})

Die Beschreibung des "Static Mixers" folgt den Unterlagen der Firma Kenics Corporation, Danvers (Mass., USA).

Static-Mixer-Technik:

Das Static-Mixer-System ist das erste statische Mischsystem, dessen Wirkung genau vorausbestimmt werden kann. Es arbeitet völlig ohne bewegliche Teile, nach einem kontinuierlichen

Verfahren, genau, schnell, wiederholbar, verlustarm, ohne Verschmutzung und störungsfrei. Es ist platzsparend, elegant und einfach. Das Gerät kann dank des geringen Schereffekts als Mischer, Wärmeaustauscher und chemischer Reaktor für alle pumpbaren Feststoffe, Flüssigkeiten oder Gase sowie alle Kombinationen dieser Stoffe in beliebiger Viskosität und in jedem gewünschten Mischungsverhältnis benutzt werden. ("Static Mixer" ist eingetr. Warenzeichen) [33]

Grundsätze des Verfahrens:

"Static-Mixer-Einheiten" bilden als Norm-Baugruppe den Kenics Static Mixer. Eine Einheit besteht aus einer Anzahl stationär in einem Rohrgehäuse angeordneten rechts- und linksgängigen Elementen. Diese feststehende Konstruktion erzeugt die beiden folgenden, einzigartig ineinander wirkenden Vorgänge: 1. Strom-Teilung, 2. Radial-Mischen.

Abb. 16 Funktion des Kenics-Mischers
Mischen durch Strom-Teilung

An der Eintrittskante jedes Elements teilt sich das zu mischende Medium in zwei Teilströme und folgt den beiden halbkreisförmigen Kanälen. An jeder nachfolgenden Elementkante werden die beiden Teilströme erneut geteilt und gleichzeitig mit je einem Teilstrom des gegenüberliegenden halbkreisförmigen Kanals wieder vereint. Dieser Teilungsvorgang zusammen mit dem "Rotationseffekt" resultiert in einer exponentiellen Schichtbildung. Die Progression folgt der Be-

ziehung $s = 2^n$ (s = Anzahl der gebildeten Schichten, n = Anzahl der Elemente). Die erzeugte Schichtdicke ist definiert durch die Formel $d_s = D / 2^n$ (d_s = Schichtdicke, D = Mischer-Innendurchmesser). Sowohl bei laminarer als auch bei turbulenter Strömung findet eine Rotation des strömenden Mediums um den hydraulischen Mittelpunkt eines jeden halbkreisförmigen Kanals statt. Die Rotationsrichtung der Strömung ist der Verdrehrichtung des jeweiligen Elementes entgegengesetzt und ändert sich demzufolge mit jedem Element. Bei laminarer Strömung beträgt die Rotation, auf die Element-Eintrittskante bezogen, jeweils 90°.

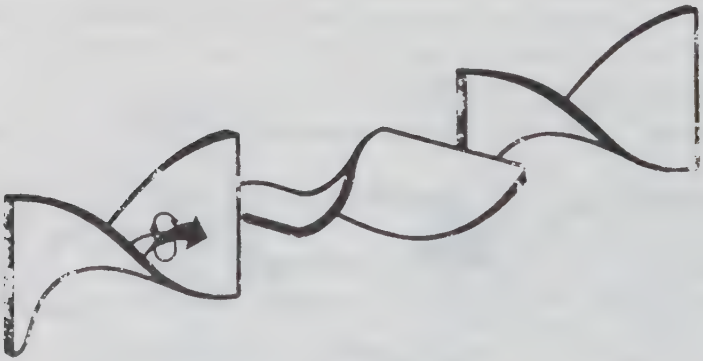


Abb. 17 Funktion des Kenics-Mischers
Radial-Mischen durch Rotation

Dieser Rotationseffekt bewirkt eine komplette und kontinuierliche radiale Durchmischung des Mischgutes und verhindert somit die Bildung von radialen Gradienten in bezug auf Temperatur, Geschwindigkeit und Materialzusammensetzung [34].

Verwendbarkeit statischer Mischer

Die Vorteile der beschriebenen Mischer sind:

- kurze Mischstrecke
- Mischen von Flüssigkeiten mit großen Viskositätsunterschieden

Mischen von Gasen und von Gasen mit Flüssigkeiten
Mischeffekt ist unabhängig von Aufgabestelle
große Anpassungsfähigkeit des Mischsystems an die Mischforderung
problemlose Vergrößerungsfähigkeit: problemlos erweiterbar
Einbau in bestehende Leitungen und Anlagen
Wärmeübergang um das zwei- bis dreifache verbessert
Temperaturausgleich über den gesamten Querschnitt

4.3 Verwendbarkeit statischer Mischer in der GC

Die Verwendung eines Mischsystems in der Gaschromatographie kann folgende Vorteile bringen:

Vergrößert man bei Kapillarsäulen den Innendurchmesser, so zeigt sich, daß es immer mehr Moleküle gibt, die in der Mitte der Säule fließen und damit kaum Kontakt zur Trennflüssigkeit erhalten. Das heißt, die Zahl der tatsächlichen Verteilungsschritte "Gasphase - stationäre Phase" wird kleiner als die Zahl der möglichen Verteilungsschritte. Dies aber bedeutet eine Verschlechterung der Trennleistung. Verwendet man ein Mischsystem, so ist zu erwarten, daß alle Moleküle guten Kontakt zur Trennflüssigkeit haben werden. Das heißt also, daß die Moleküle einer Substanz während des Trennprozesses dichter beieinander bleiben, die Peaks also relativ schmal sein werden. Das Volumen des Mischsystems muß möglichst klein sein, um eine Vermischung durch Diffusion zu vermeiden. Bei den in der Gas-Chromatographie üblichen Strömungsgeschwindigkeiten ergeben sich laminare Strömungen. Vermischung durch Turbulenzen ist nicht erwünscht, denn eine geringere Trennleistung wäre die Folge. Der Mischeffekt, der auf laminarer Verlagerung der "Strömungsfäden" beruht, mischt nur Moleküle einer Ebene. Diese Ebene steht senkrecht auf der generellen Strömungsrichtung und entspricht der Querschnittsfläche der Säule. Selbst bei gepackten Säulen großen Durchmessers können statische Mischelemente Packungs-Ungleichmäßigkeiten ausgleichen. Die Gefahr einer Randgängigkeit ist je-

doch damit a priori noch nicht ausgeschlossen.

Der Mischeffekt bewirkt, daß Moleküle von der Außenwand der Säule mit anderen durchmischt werden. Die gas-chromatographische Säule wird in einem geeigneten Ofen auf einer bestimmten Arbeitstemperatur gehalten. Durch das Mischen wird eine gleichmäßige Temperatur über den gesamten Rohrquerschnitt erhalten. Radiale Temperaturgradienten sind unerwünscht. Sie verschlechtern die Trennleistung. Bei Anwendung von Temperaturprogrammen ist eine gleichmäßige Aufheizung des Säuleninnenraums zu erwarten. Das Füllen eines Rohres mit derartigen Mischelementen ergibt eine große, vom Gas überstreichbare Innenoberfläche - ein erwünschter Effekt.

In der folgenden Arbeit wurden die Mischsysteme mehrfach variiert und abgeändert, um technischen Schwierigkeiten zu begegnen. Dadurch veränderten sich die Mischeigenschaften der Systeme.

5. PRAKTISCHER TEIL

5.1 Vorversuche

In Anlehnung an das Sulzer-Mischsystem wurden als Säulenfüllungen gewellte Aluminiumbleche verwendet. In die Säule, einem Aluminium-Rohr mit quadratischem Querschnitt, wurden Pakete aus gewelltem Blech eingelegt, derart, daß das jeweils folgende Paket, um 90° gegen das vorige gedreht, eingesetzt wurde. Die Pakete wurden mit Hilfe eines eigens dafür hergestellten Schiebers in das Rohr hineingeschoben. Jedes einzelne Paket besteht aus mehreren Blechen, die jeweils um 90° gegeneinander verdreht, aufeinandergelegt wurden. Das Schema dieser Anordnung zeigt Abb. 18. Eine derartige Säulenfüllung wird "Typ 1" genannt.

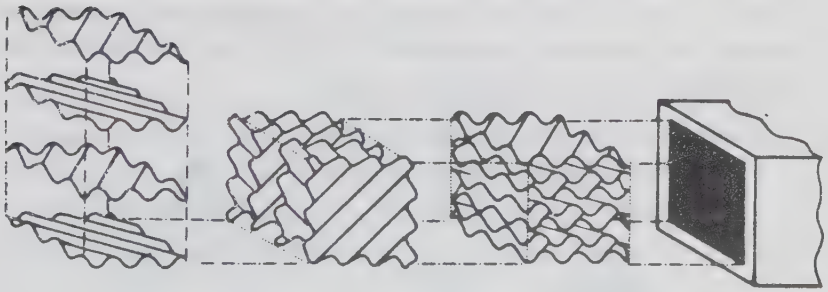


Abb. 18 Säulenfüllung aus Blechpaketen

Die Herstellung der gewellten Bleche gelang mit einer Spezialwalze. Zwei Metallzylinder mit einem Durchmesser von 2,5 cm wurden auf der Zylinderoberfläche mit Stegen versehen, so daß eine Art Zahnradwalze entstand.

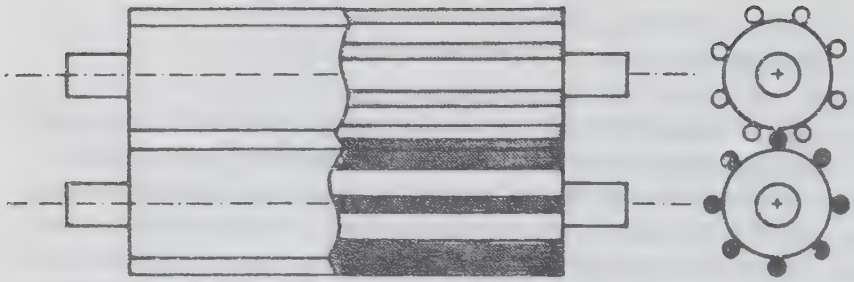


Abb. 19 Zahnrad-Walzen für die Wellung von Blechen

Ein geeignetes Gestell zur Aufnahme der Walzen und eines langsamen Elektromotors zum Antrieb der unteren Walze wurde hergestellt.

Dünnes, 0,05 mm starkes Aluminiumblech wurde in rautenförmige Stücke mit 2,5 cm Kantenlänge geschnitten und von Hand durch die Walze geführt. Die so entstandenen Wellblechstücke waren nun annähernd quadratisch, s. Abb. 20. Sie wurden aus 10% Edenol-Lösung dynamisch belegt.

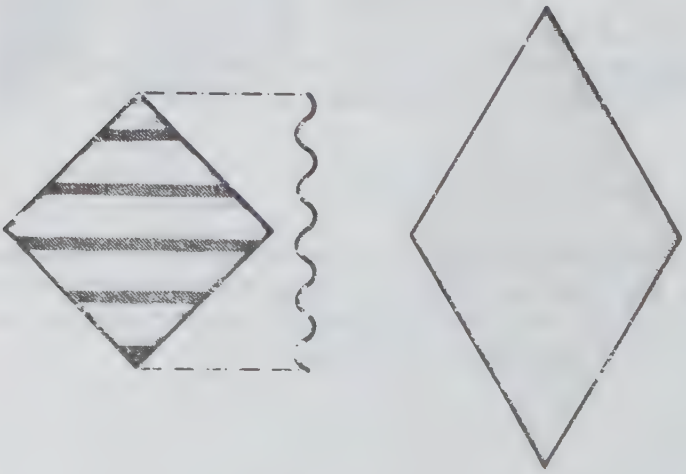


Abb. 20 [illegible]

Das mit den Blechen gefüllte Säulenrohr wurde an beiden Enden verschlossen. Hierzu wurden passende Aluminium-Quader mit Mittelbohrung hergestellt. Zu den Säulenblechen hin wurde die Bohrung konisch erweitert, um das Gas auf den ganzen Säulenquerschnitt zu verteilen.

Um die Säule in einen Gaschromatographen einbauen zu können, wurden ein kurzes und ein langes Anschlußrohr mit 3 mm Innendurchmesser verwendet. Siehe Abb. 21. Es wurde ein Gas-Chromatograph F 6 der Firma "Perkin-Elmer" mit Hitzdrahtdetektor verwendet.

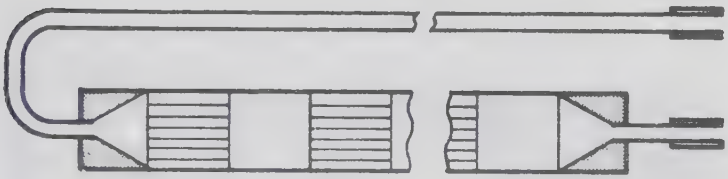


Abb. 21 Schnittbild einer Säule (Typ 1)

Der Ofenraum wurde durch einen geeigneten Styroporzylinder verlängert. Nach einem Dichtigkeitstest erfolgten Probemessungen, die zeigten, daß der Strömungswiderstand so klein war, daß keine ausreichende Retention erreicht wurde.

Daten der Säule P1:

Länge	: 110 cm
Durchmesser	: 2 x 2 cm
Höhe eines Wellblechs	: 0,1 cm
Phase	: Edenol

Ein zweites Konzept wurde nun realisiert. Das Säulenrohr, ein Aluminium-U-Profil wurde zunächst mit zwei Endstücken versehen, die eingeklebt wurden. Als Klebstoff diente hier, wie in allen weiteren Versuchen, ein Zweikomponenten-Epoxid-Harz (Uhu-plus) mit Aluminiumpulver als Füllmasse. Der ausgehärtete Klebstoff ist in dem interessierenden Temperatur-

bereich (bis 100°C) ein Feststoff ohne nennenswerten Dampfdruck.

Die Aluminium-Bleche wurden zunächst in Streifen der Breite 2,4 cm und dann in Rauten (Diagonalmaße 2,9 x 4,1 cm) geschnitten. Die Rauten wurden wie im vorigen Versuch gewalzt, um quadratische Wellbleche zu erhalten. Sie wurden anschließend nach gleichem Verfahren dynamisch belegt.

Die Wellbleche wurden nun in das U-Profil senkrecht zur Längsachse eingelegt, wobei das folgende Blech jeweils gegen das vorhergehende um 90° gedreht worden ist. Die Abb. 22 zeigt die Anordnung dieses Säulentyps (Typ 2).

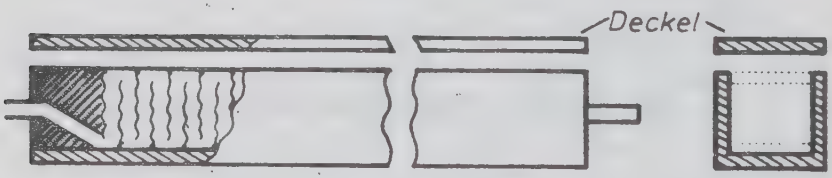


Abb. 22 Schnittbild einer Säule (Typ 2)

Die Seitenteile des U-Profils waren ca. 2 mm höher als das Bodenmaß, so daß die Bleche, die den Boden berühren, oben einen Spalt frei lassen, und die Bleche, die mit der Oberkante abschließen, an dem Boden einen Spalt für das strömende Gas frei lassen (s. a. Abb. 22). Ordnet man nun die Bleche so an, daß sie abwechselnd oben und unten berühren, so ergibt sich ein mäanderförmiger Gasweg.

Abb. 23 Gasweg in einer Säule (Typ 2)

Um parasitäre Gasströme, die den Mäanderverlauf abkürzen würden, zu vermeiden, wurden die Bleche mit Epoxid-Harz eingeklebt und anschließend der Deckel aufgeklebt. Nach einem Dichtigkeitstest erfolgten Probemessungen. Es zeigten sich Peaks mit starker Tailing-Bildung und eine schlechte Retention.

Daten der Säule P2:

Länge : 40 cm
Querschnitt: 2,2 x 2,0 cm
Phase : Edenol

Schon beim Verkleben der Bleche erwies es sich als schwierig, die Bleche zu den Rohrwänden gut abzudichten. Ob durch die Fließfähigkeit des noch unausgehärteten Klebstoffs trotz aller Sorgfalt noch Fehlstellen in der Dichtkante entstanden sein können, läßt sich nicht sagen. Die schlechten Daten sprechen eher dafür. Auf jeden Fall ergibt sich daraus eine schlechte Nachbausicherheit.

Bei diesem Säulenkonzept ist die gesamte Klebstoffoberfläche sehr groß, fast vergleichbar mit der Fläche der stationären Phase. Hierbei können sich unerwünschte Adsorptionseffekte negativ bemerkbar machen.

Durch genaues Ausmessen der Wellblech-Plättchen zeigte sich eine relativ große Streuung in deren Abemssungen, die durch den Wellvorgang verursacht wurde. Gemessen wurden die Längen von 50 Plättchen mit 4 Meßpunkten je Plättchen. Als mittlere Länge wurde erhalten: $\bar{L} = 2{,}14\ \text{cm} \pm 0{,}07\ \text{cm}$.

Die beim Walzen auftretenden Zug- und Scherkräfte verursachten außerdem ein Verziehen der Kanten der Plättchen. So entstanden teilweise recht große Spalten und Ritzen nach dem Einlegen in das Profil-Rohr. Dieser Effekt mußte durch Anwendung von reichlich Klebstoff kompensiert werden.

Um exakt passende Plättchen zu erhalten, bliebe nur die Möglichkeit, die Plättchen nach dem Wellen von größeren Folienbahnen zu schneiden. Mechanische Schneidverfahren scheiden von vornherein aus, da das Wellenprofil dabei beschädigt wird.

Die einzige Ausnahme könnte ein Verfahren sein, bei dem die Plättchen in einem Arbeitsvorgang gewellt und gestanzt würden. Ein Schneidverfahren, das z. B. mit Elektronenstrahlen arbeitet, ließ sich ebenfalls nicht anwenden, da das Blech in der dritten Dimension, der Wellenhöhe, zu stark schwankt.

In einem weiteren Konzept gelang es, die Zahl und Größe der Dichtkanten und damit der Klebstellen zu reduzieren. Aus Alu-Platten der Stärke 0,8 cm wurde eine Art Trog geschraubt, wobei die Stoßkanten hauchdünn mit Klebstoff gedichtet wurden. Die Rohrstutzen für Gaseinlaß und Gasauslaß waren an einer Stirnseite eingeklebt.

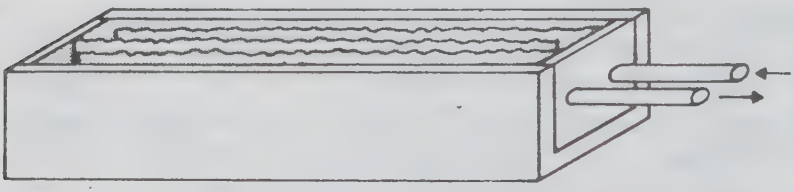


Abb. 24 Ansicht einer Säule (Typ 3) (Deckel abgenommen)

Mit dem Walzstuhl wurden Aluminiumbänder gewellt und auf Streifen von 40,5 cm Länge abgeschnitten. Sie waren damit um 1/2 cm kürzer als das Säulenrohr.

Diese Bänder wurden standardmäßig mit Edenol belegt und dann in die Säule gepackt. Dabei wurde so verfahren, daß abwechselnd je ein Blech an der unteren Platte und ein Blech an der oberen Platte anstieß. Die untere Platte trägt die Rohrstutzen für Einlaß und Auslaß des Gasstroms (s. Abb. 25).

Die Bänder sollten an drei Seiten mit der Wandung gasdicht verklebt werden. Es zeigte sich jedoch, daß die Bänder gekrümmt waren (Abb. 26), so daß es nicht möglich war, die Säule richtig, wie vorgesehen, zu füllen.

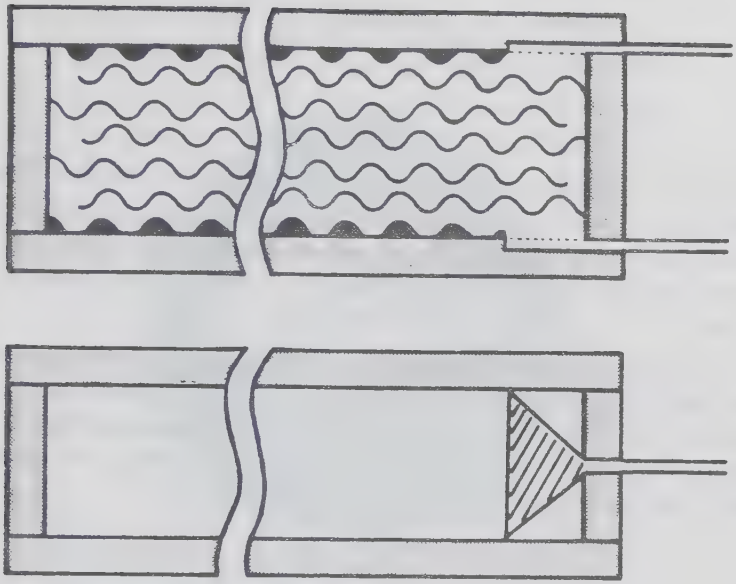


Abb. 25 *Schnittbild einer Säule (Typ 3)*
(oben: mit Blechen, unten: leer, 90° gedreht)

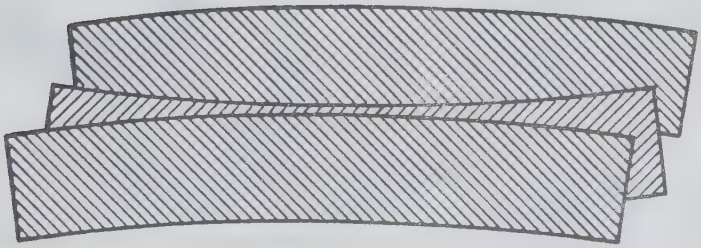


Abb. 26 *Nachteil: Bleche krümmen sich beim Wellen*

Daten der Säule P3:

Länge innen	: 41,0 x 4,0 x 5,0 cm
außen	: 42,6 x 5,6 x 6,6 cm
Länge des Gaswegs bei 40 Blechen	: 16,8 m
Innenoberfläche	: 1,6 m^2
Innenvolumen	: 780 ml

Die bisherige Entwicklung von Trennsäulen, die von der Verwendung von Bauelementen wie Blechstückchen oder kurzen Blechstreifen ausging, scheint wegen technischer Schwierigkeiten für den Bau von chromatographischen Säulen ungeeignet zu sein.

So entstand das neue Konzept, von der Überlegung ausgehend, daß eine Trennsäule aus einem Stück, aus einem Band herstellbar sei. Bei einer Säulenlänge von beispielsweise 10 m bleibt nur die Möglichkeit, das Band aufzurollen. Das Schema einer solchen Säule könnte so aussehen:

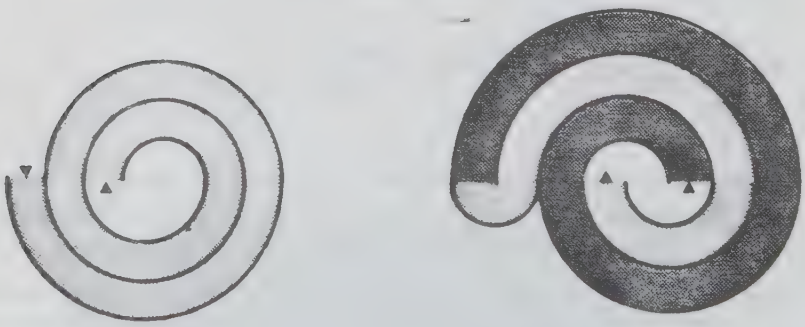


Abb. 27 Säulen-Formen: einfache Spirale (links), Doppelspirale (rechts)

Die Öfen von Gas-Chromatographen sind jedoch so konstruiert, daß die Säulenanschlüsse in der Mitte liegen. Deshalb ist es notwendig, eine zweigängige Spirale zu verwenden. Dabei wird das Gas innen eingespeist, und es tritt innen wieder heraus.

Außen ist lediglich eine Umlenkung erforderlich. Die technische Lösung sah dann nach weiteren Versuchen so aus:

Abb. 28 Foto einer Wickelsäule

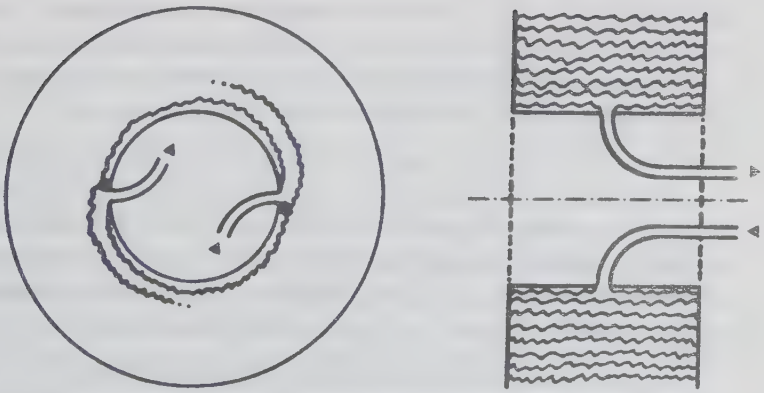


Abb. 29 Schnittbild einer Wickelsäule (Doppelspirale)

Die beiden Metallbänder wurden gewellt und mit Trennflüssigkeit belegt. Als Wickelkern diente ein Messingrohr mit eingelöteten Anschlußstutzen. Jeweils das eine Ende der Bänder wurde auf dem Wickelkern mit Epoxidharz festgeklebt, so, daß die Bohrungen für das Gas frei blieben. Dann wurden die Metallbänder auf den Wickelkern aufgewickelt. Nachdem die äußeren Säulenenden verklebt waren, wurden die Seitenflächen auf jeder Seite mit Epoxidharz mit einer passenden Metallscheibe verklebt. Dem Epoxidharz wurde Metallpulver zur Erhöhung der Viskosität beigemischt.

Diese Säule wird als "Typ 3" bezeichnet.

Das Hauptproblem war die Abdichtung der Wickelsäule. Außer Epoxidharz, das eine Säulentemperatur bis höchstens 100°C zuläßt, wurde ein Spezialzement (Thermoguß 2000) getestet. Dieser war jedoch ungeeignet, da die Klebwirkung nicht ausreichte, die Metallbleche gegen den Gasdruck zusammenzuhalten. Zudem war er chemisch nicht genügend inert: basische Stoffe, wie Pyridin, wurden adsorbiert.

Nach Wahl geeigneter Metalle muß es auch möglich sein, die Säule gasdicht zu verlöten. Dazu wurden Versuche durchgeführt. Die Metallbänder aus Kupferblech wurden gewellt. Jedoch alle Versuche, die Säulen mit Weichlot zu dichten, schlugen fehl. Hauptursache war die rasche Oxidation des Kupfers bei Temperaturen über 250°C. Aus gleichem Grund konnte Email zum Dichten nicht verwendet werden, da es Schmelztemperaturen von 700° bis 900°C benötigt. Das mit Epoxid-Klebstoff arbeitende Verfahren blieb als technisch durchführbar übrig.

Das zweite große Problem war die Herstellung der Blechbahnen. Um eine Säule mit einem Gasweg von 10 m Länge herzustellen, mußten zwei Blechstreifen von je 5 m Länge gewalzt werden. Hierbei zeigte es sich, daß der bisher für kurze Blechstücke verwendete Walzstuhl für die langen Bahnen nicht präzise genug arbeitete. Dabei traten diese Fehler auf:

1. Die Walze perforierte die Bleche teilweise, so daß sie nicht mehr gasdicht sind. Eine Abhilfe wurde erreicht durch Verminderung des Anpreßdrucks der Walzen, durch

Ändern des Walzenprofils (elektrolytisches Ätzen, Sandstrahlen und Polieren).

2. Schlechtes Wellenprofil (asymmetrische Wellen) können die Ausbildung von einer optimalen Strömung verhindern.
3. Ungleiche Wellenlängen im Vergleich von rechter und linker Blechkante bewirken eine Krümmung des Blechbandes. Dieser Effekt wurde bereits beschrieben (Seite 42, Abb. 26).

Beide Störeffekte konnten durch einen neuen Walzenstuhl mit besserer Parallelführung der Walzen sehr stark reduziert werden, so daß Säulen dieses Typs hergestellt werden konnten.

5.2 Hauptteil

Verschiedene Säulentypen wurden hergestellt und getestet. Die Säule, "Typ 4", eine Weiterentwicklung des bereits beschriebenen "Typ 3", wird durch Aufwickeln von gewelltem Kupferblech auf einen neuartigen Wickelkern, aus Messing, hergestellt.

Die Säule, "Typ 5", war ein Versuchsmodell. Hierbei wurden statt der gewellten Bänder genoppte Kupferbänder verwendet. Die Noppen wurden mit eigens hierfür hergestellten Gummistempeln geprägt. Die Noppen waren jedoch nicht stabil genug, so daß beim Wickeln die Bänder sehr dicht aufeinanderlagen. Die Folge war ein sehr hoher Strömungswiderstand, d. h., es war ein großer Eingangsdruck erforderlich. Beim Probelauf rissen die Klebekanten am Säulenanfang. Dieser Säulentyp ist somit unbrauchbar.

Die Säule, "Typ 6", bestand aus einem Glasrohr, in das in Anlehnung an den "Kenics-Mischer" Metallelemente eingelegt wurden. Diese Elemente wurden aus Kupferflachdraht durch Torsion hergestellt. Sie wurden anschließend belegt. In das Säulenrohr wurde ein Bündel aus 7 Elementen eingeschoben.

Als Weiterentwicklung entstand die Säule des Typs 7. Die

Füllung bestand bei dieser Säule aus Bündeln von gedrehten Aluminium-Flachdrähten (s.u.).

Für die Herstellung einer Säule des Typs 4 werden ein Messingrohr, Kupferband, Klebstoff, Kupferrohrstücke und Trennflüssigkeit in Lösungsmittel benötigt. Aus dem Messingrohr wird der Wickelkern hergestellt. Er ist der Träger für das gewellte Kupferblech.

Die Montage einer Wickelsäule erfolgt in zehn Hauptschritten; hinzu kommen zwei Meßschritte. Das Herstellungsverfahren wird im folgenden schematisch dargestellt.

Herstellungsprozeß für eine Wickelsäule des Typs 4

1. Herstellen des Wickelkerns nach Schema (s. u.)
2. Blechbänder walzen: 2 Streifen zu je 5 m; 1 Streifen, 40 cm lang
3. Bänder auf Löcher inspizieren
4. Blechbänder wiegen
5. Blechbänder waschen (Toluol, Äthanol), trocknen
6. Blechbänder belegen, trocknen
7. Blechbänder wiegen
8. Blechbänder und Wickelkern verkleben nach Schema (s. u.)
9. Säulen-Dichtheitstest
10. Säule ausheizen
11. Permeabilität messen
12. Totzeit- und Van-Deemter-Messung

Herstellen eines Wickelkerns

1. Material: Messingzylinder; $\varnothing_a$ 85 mm, Wandstärke 1 mm; 2 Kupferrohre, $\varnothing_a$ 4 mm, $\varnothing_i$ 3 mm; 4 Senkkopfschrauben M 2,6 x 5;
2. Durchsägen des Zylinders in zwei Hälften
3. Formbiegen der Zylinderhälften
4. Bohren der Löcher für Rohrstutzen und für Verschraubung
5. Gewindeschneiden (M 2,6) für Verschraubung
6. Hartlöten der Anschluß-Rohrstutzen
7. Reinigen der Wickelkern-Teile: Schmirgeln, Aceton, Äthanol
8. Schutztüllen auf freie Enden der Rohrstutzen aufstecken

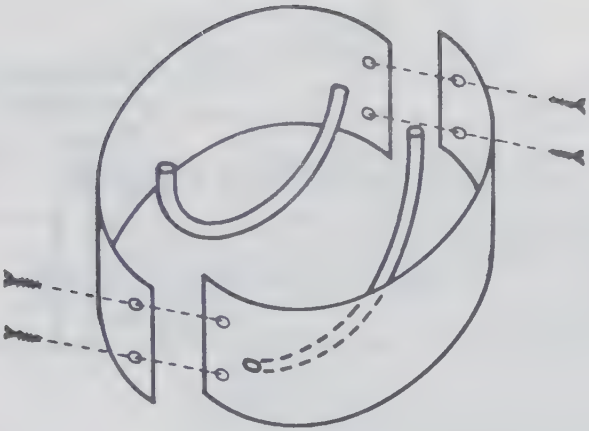


Abb. 30 Bauplan für einen Wickelkern

Verklebeschema für eine Wickelsäule

1. Reinigen und Verkleben der glatten Bandenden mit jeweils einer Wickelkern-Hälfte
2. Nachbohren der Löcher im Wickelkern
3. Verkleben und Verschrauben der Wickelkern-Hälften
4. Kleben der Gas-Leitstreifen
5. Blechbahnen an den Kern kleben
6. Prüfen, ob Zuleitungen durchgängig sind
7. Aufwickeln mit Wickelschablone
8. Säule seitlich verkleben
9. Enden der Blechbänder verkleben
10. Schutzschicht aus Wellblechband verkleben

Der für die Herstellung gewickelter Säulen konstruierte Walzenstuhl und seine Funktion werden beschrieben:

Vorrichtung zum Wellen von Metallbändern

Der Walzstuhl besteht aus einem Antriebsmotor, einem Getriebe zur Untersetzung der Drehzahl, einer angetriebenen und

einer mitlaufenden Walze, dem Gestell und zwei Federwaagen. Die Funktion ist in Abb. 31 schematisch dargestellt. Die Ansicht des Gerätes zeigen Abb. 32.

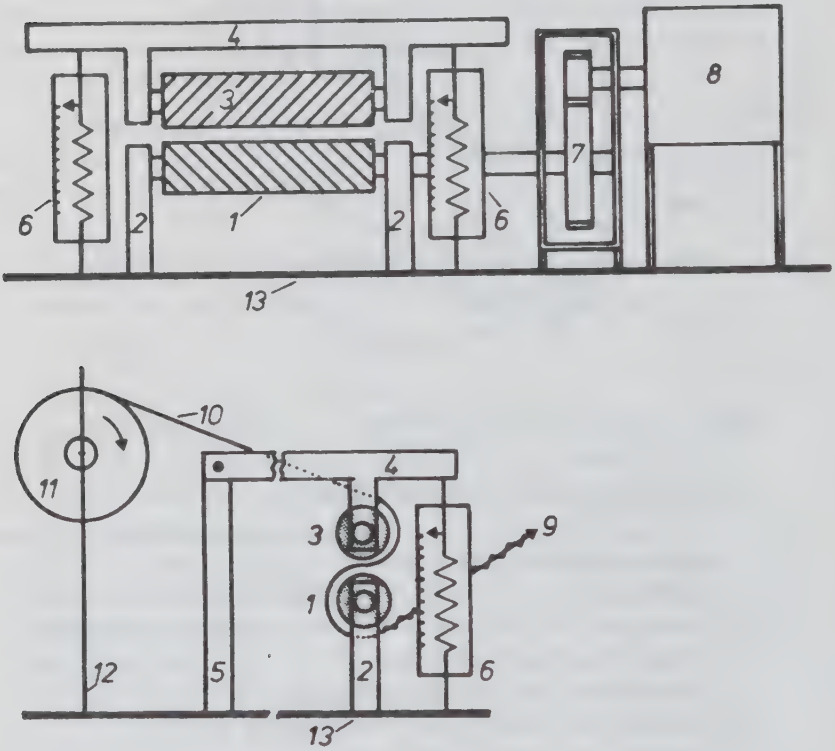


Abb. 31 *Walzstuhl (schematisch)*

1 = feste Walze, angetrieben
2 = Walzenlager
3 = mitlaufende Walze
4 = beweglicher Walzenträger
5 = Ständer für (4)
6 = Federwaagen
7 = Getriebe
8 = Motor
9 = Blech, fertig gewellt
10 = Blech, glatt
11 = Blech-Vorratsrolle
12 = Stative
13 Grundplatte

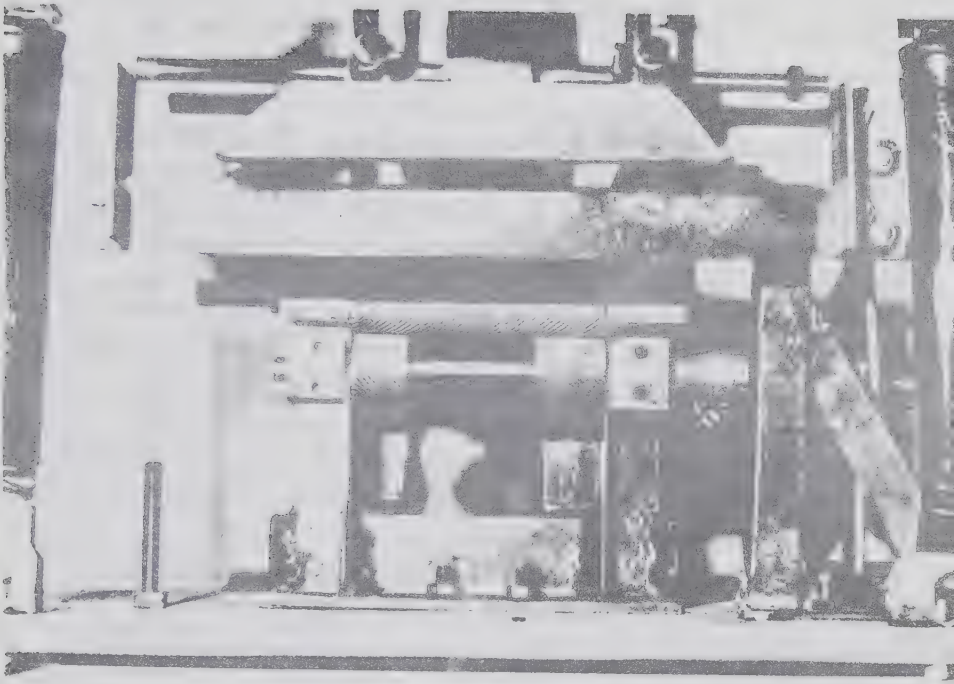


Abb. 32 Ansicht des Walzstuhls

Zum Einlegen des Kupferbandes werden die Federwaagen ausgehängt und die obere Walze hochgeklappt. Wenn das Band über die Walzen geführt ist, wird die obere Walze auf die untere

gedrückt und die Federwaagen auf den gewünschten Wert eingestellt. Mit Einschalten des Motors beginnt der Wellvorgang. Das Kupferband läuft nun von der Vorratsrolle zunächst über eine Walze, dann zwischen beiden Walzen hindurch, dann über die zweite Walze nach außen und wird dort von Hand aufgewickelt.

Das Säulenvolumen wurde nach den Säulenmaßen berechnet. Als Höhe des Zylinders wurde 3,8 cm eingesetzt, da beim Verkleben an beiden Seiten je etwa 1 mm verlorengeht. Das Kupfervolumen, das aus der Kupfermasse berechnet wird, wird vom Gesamtvolumen subtrahiert. Es ergibt sich das (für die jeweilige Säule größtmögliche) Gasvolumen. Zum Vergleich wurde das aus den Strömungsdaten berechnete Volumen angegeben. (Formel s. S. 60)

Die Wellung des Kupferblechs bewirkt eine Längenverkürzung mit dem Faktor 0,93. Die Wellung steht in einem Winkel von 45° zur Blechlänge. Die Wellenhöhe beträgt 0,4 mm. Bei einer Breite des Kupferbands von 4 cm entfallen auf den Querschnitt 18 Wellentäler.

Die stationäre Phase ist bei den Hauptversuchen Siliconöl (SF-1038 von General Electric), Testsubstanz ist n-Heptan.

Die folgende Tabelle gibt die physikalischen Säulendaten an (Typ 4):

Tabelle 4 Daten der Wickelsäulen

Säulen-Nr.	S1	S2	S3	S4	S7	S10	S13
Länge (m)	8	10	10	10	10	10	10
Höhe der Wicklung (cm)	4	4	4	4	4	4	4
Innendurchmesser (mm)	60	77	77	77	77	77	77
Außendurchmesser (mm)	90	104	107	110	111	110	111
Konzentration der Trennflüssigkeit (g/ml)	5/100	5/100	5/100	5/100	10/100	10/100	10/100
Masse der Trennflüssigkeit (g)	1,3	1,62	1,61	1,60	2,30	2,35	2,33
Gasvolumen (max.) (ml)	118	126	145	164	168	163	171
Gasvolumen (dyn.) (ml)	-	14,01	9,35	13,96	13,1	3,82	8,97
belegbare Innenoberfläche (m^2)	0,64	0,80	0,80	0,80	0,90	0,86	0,80
Walzdruck (kp)	16	16	16	16	16	16	9
Volumen der Trennflüssigkeit (ml)	1,3	1,64	1,63	1,62	2,32	2,37	2,35
Phasenverhältnis (Vdyn)/β	-	8,5	5,7	8,6	5,7	1,6	3,8
Phasenverhältnis (Vmax)/β	-	77	89	101	72	69	73

Eine Säulenvariante, die Ähnlichkeit mit dem Kenics-Mischer-System zeigt, wurde entwickelt. Als Säule wurde ein Glasrohr verwendet, das mit Aluminium-Schraubendrähten gefüllt wurde. Die Schraubendrähte, die von der Industrie für andere Zwecke hergestellt werden, sind ca. 12 cm lang. Sie entstehen durch Torsion von Aluminium-Flachdraht. Für die Verwendung als Säulenfüllung müssen die glatten Endstücke abgeschnitten werden, so daß gleichlange, gleichmäßig gedrehte Stücke entstehen.

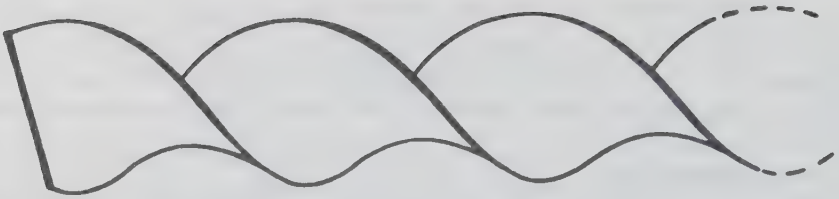


Abb. 33 Schraubendraht als Elemente in einer Säule

In das Säulenrohr werden Bündel aus mehreren Schraubendrähten eingesetzt. Die Zahl der Drähte je Bündel richtet sich nach dem jeweiligen Innendurchmesser des Glasrohrs. Mit Hilfe einer Handbohrmaschine lassen sich die Drähte noch stärker verdrehen. Das heißt, die "Wellenlänge" kann verkürzt werden, bis die Grenze der Scherfestigkeit des Drahtmaterials erreicht wird. Kleinere Wellenlänge bedeutet größere Anzahl von Drehungen je Längeneinheit und damit intensiverer Gasaustausch der "Strömungsfäden". Beispielsweise entfallen auf eine Drahtlänge von 7,55 cm 19,5 Drehungen. Die Zahl der Drahtbündel je Säule richtet sich nach der Säulenlänge und nach der Drahtlänge.

Als Gas-Chromatograph zum Ausmessen der Säulen diente ein F6 der Firma "Perkin Elmer" mit Hitzdrahtdetektor. Dessen zylinderförmiger Säulenofen erlaubt den Einsatz von Säulen, die aus 45 cm langen Abschnitten zusammengesetzt sind. Zum Anschluß an den Gas-Chromatographen werden passende Säulenendstücke benötigt, sowie U-förmige Rohrstücke kleinen Innendurchmessers, mit denen die einzelnen Säulenabschnitte miteinander verbunden werden.

Den Herstellungsprozeß einer solchen Säule (Typ 7) zeigt folgendes Schema:

1. Glasrohre zuschneiden
2. End- und Verbindungsstücke herstellen
3. Endstücke in die Säulenrohre einkleben
4. Säulenabschnitte spülen: Aceton

5. Wellenlänge der Drähte ändern (ggf.)
6. Drähte zurechtschneiden
7. Drähte wiegen
8. Drähte dynamisch belegen
9. Drähte wiegen
10. Drähte in Bündeln in das Säulenrohr einschieben
11. Säulenrohre mit Stahlrohrbügel(n) verbinden (kleben)
12. Säule ausheizen
13. Säule ausmessen

Das Säulenvolumen wurde aus Rohrdurchmesser und Rohrlänge berechnet, wobei das jeweilige Volumen der Aluminiumdrähte subtrahiert wurde. Mit Ausnahme der Säulen S6 und S8 wurden alle Säulenrohre und Drahtkörper vor Zusammensetzen der Säule belegt. Die Trennflüssigkeit war Siliconöl SF-1038. Die Drähte wurden dynamisch aus 3%-Lösung belegt. Höhere Konzentrationen führten zu Tröpfchen-Bildung zwischen Draht und Glaswand. Diese "Pool-Bildung" muß unbedingt vermieden werden, da sie zu einem Abfall der Trennleistung führt. Eine Probebelegung von 100 Drähten diente zum Messen der Trennflüssigkeitsmenge auf der Drahtoberfläche. Dabei nahmen 100 Drähte, entsprechend 2,44 g bzw. 0,90 ml Aluminium, 7,5 mg Trennflüssigkeit auf. Bei einer Drahtlänge von 7,55 cm und einem Querschnitt von 0,12 mm^2 (0,75 x 0,16 mm^2) errechnet sich die Drahtoberfläche von 100 Drähten zu 137 cm^2. Das ergibt eine Schichtdicke der Trennflüssigkeit von ca. 0,5 µm.

Die folgende Tabelle gibt die physikalischen Säulendaten an:

Tabelle 5 Daten der Drahtsäulen

Säulen-Nr.	S6	S8	S9	S11	S12	S14
Länge (m)	1,0	0,93	0,93	0,93	0,93	0,92
Innendurchmesser (mm)	3,3	5,0	5,0	2,2	2,2	2,4
Außendurchmesser (mm)	5,0	8,4	8,4	6,9	6,9	6,9
Konzentration der Trennflüssigkeit (g/ml)	1/100	3/100	3/100	3/100	3/100	3/100
Masse der Trennflüssigkeit (mg)	-	40	40	10	10	10
Gasvolumen (max.) (ml)	5,1	14,5	14,5	2,8	2,8	3,4
Gasvolumen (dyn.) (ml)	8,00	14,8	14,6	3,46	3,59	4,04
belegbare Innenoberfläche (cm^2)	307	721	721	179	179	184
Volumen der Trennflüssigkeit (µl)	-	40	40	10	10	10
Phasenverhältnis β	-	370	370	350	360	400
Anzahl Drähte je Bündel	7 (Cu)	35	35	7	7	7
Anzahl Bündel je Säule	1	12	12	12	12	10

6. MESSUNGEN AN DEN SÄULEN

Jede neue Säule, die ausgeheizt ist, und deren Herstellungsprozeß somit abgeschlossen ist, wird ausgemessen. Um die Trennleistung einer Säule in Abhängigkeit von deren Bauform zu charakterisieren, wird die Trennstufenhöhe ermittelt und verglichen. Dazu wird die Säule in einen Gas-Chromatographen eingebaut. Bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases werden ein Inertgas und eine Testsubstanz injiziert und chromatographiert. Aus dem Chromatogramm werden folgende Meßwerte erhalten: Papiervorschub v_p, Totzeit t_m, Bruttoretentionszeit t_{m+s}, Halbwertsbreite $b_{0,5}$. Um ein Maß für die Strömung zu erhalten, wird jeweils die Zeit gemessen, die das Gas benötigt, um ein bestimmtes Volumen auszufüllen.

Sämtliche Meßwerte wurden auf einem Großrechner im "Zentrum für Datenverarbeitung" der Universität ausgewertet. Aus den Rohdaten wurden zunächst die Trennstufenhöhen nach Gleichung 20 berechnet:

$$(20) \qquad h = \frac{L}{n} = \frac{L}{8 \ln 2} \cdot \frac{b_{0,5}}{t_{m+s}}$$

und der Volumenfluß nach Gleichung 21

$$(21) \qquad F = f_1 \cdot \frac{V_s}{t} \; ; \quad (f_1 = 60 \text{ s/min})$$

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Parameter A', B', C' der Funktion $h = A' + B'/F + C'.F$ bestimmt. Diese Funktion wurde für jede Säule geplottet und die Funktionswerte für das Minimum der Kurve berechnet.

Die Abb. 34 zeigt diese Kurven für die Wickelsäulen, Abb. 35 für die Drahtsäulen. In Tabelle 6 sind die Gleichungen der gezeichneten Kurven angegeben.

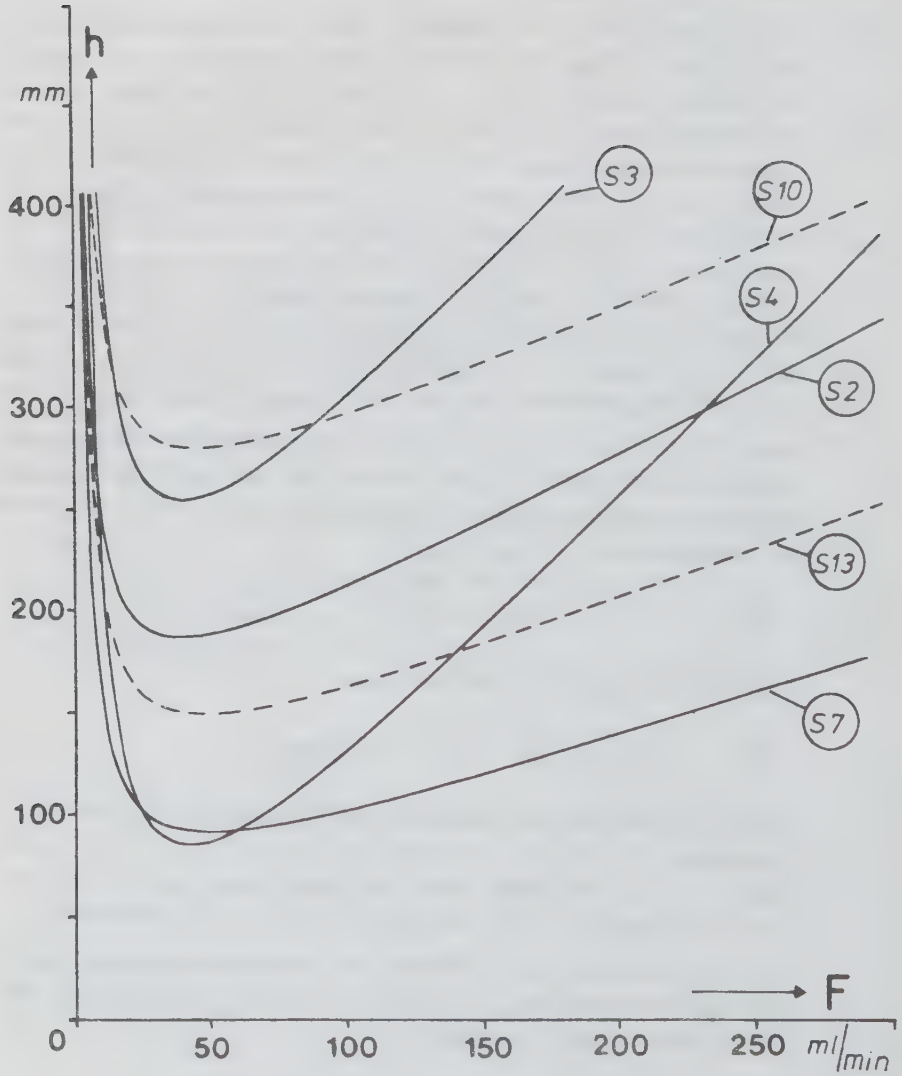


Abb. 34 *Die Funktion h = f(F) bei Wickelsäulen*

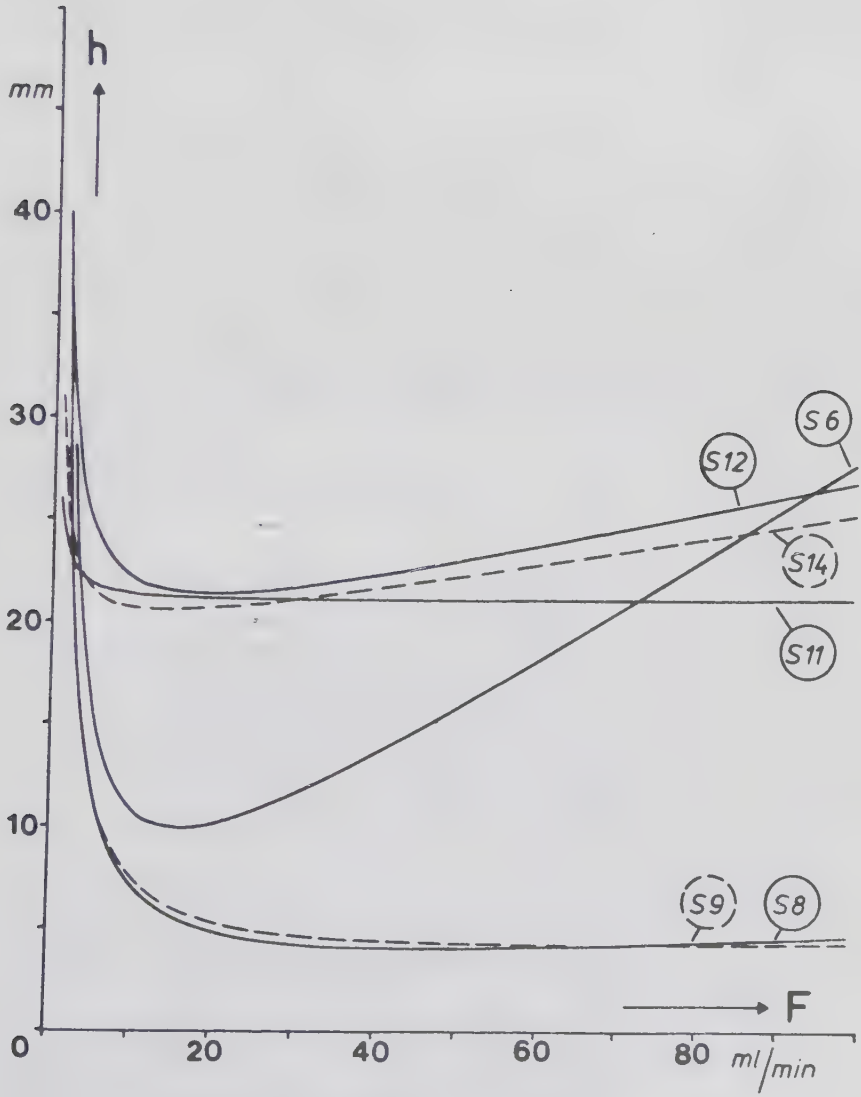


Abb. 35 *Die Funktion h = f(F) bei Schraubendrahtsäulen*

Tabelle 6

Berechnung der Gleichung $h = A' + B'/F + C'.F$;
Trennstufenhöhe als Funktion des Volumenflusses (F)

a) Wickelsäulen (Typ 4)

S 2	h = 132 + 1100 / F + 0,69 . F
S 3	h = 143 + 2230 / F + 1,38 . F
S 4	h = -29,2 + 2450 / F + 1,35 . F
S 7	h = 49,6 + 1070 / F + 0,42 . F
S 10	h = 227 + 1240 / F + 0,57 . F
S 13	h = 104 + 1100 / F + 0,48 . F

b) Schraubendrahtsäulen (Typ 7)

S 6*	h = 1,43 + 67,4 / F + 0,27 . F
S 8	h = 1,95 + 49,1 / F + 0,025 . F
S 9	h = 2,74 + 46,5 / F + 0,015 . F
S 11	h = 20,8 + 5,24 / F + 0,006 . F
S 12	h = 18,1 + 32,1 / F + 0,090 . F
S 14	h = 18,8 + 12,2 / F + 0,067 . F

* S 6 ≙ Typ 6

Dimensionen: [h] = mm
[F] = ml/min
[A] = mm
[B] = mm.ml / min
[C] = mm.min / ml

Die lineare Strömungsgeschwindigkeit ($\bar{u}$) läßt sich nur bestimmen, wenn der tatsächliche Strömungsquerschnitt des Gasstromes bekannt ist. Es gilt:

$$\bar{u} = \frac{j\, F_o}{f_1\, q_{Gas}} \qquad (22)$$

Ist $\bar{u}$ bekannt, so kann das (dynamische) Säulenvolumen (V_{dyn}) aus $\bar{u}$ nach Gleichung 22 berechnet werden, wenn man einsetzt $V_{dyn} = q_{Gas} \cdot L$. Bestimmt man nun durch Wasserfüllung und Wiegen oder durch Ausmessen das Säulenvolumen (V_{max}), so läßt sich durch Vergleich von V_{dyn} und V_{max} abschätzen, ob das gesamte Säulen-Gasvolumen von der Strömung erfüllt wird. Falls V_{dyn} größer sein sollte als V_{max}, so sind wahrscheinlich die Totvolumina von Zuleitungen und Verbindungsrohren nicht richtig erfaßt worden.

In guter Näherung kann man $\bar{u}$ auch aus folgender Gleichung erhalten:

$$\bar{u} = f_2 \cdot \frac{L}{t_m}; \qquad \left(f_2 = \frac{1\ cm\ min}{600\ mm\ s}\right) \qquad (23)$$

Dabei wurden folgende Voraussetzungen gemacht:

- der Martin-Faktor j ist ungefähr gleich 1,0;
  d. h. das Gas ist kaum komprimiert;
- die Querschnittsfläche sei $q_{Gas} = V_{Gas}/L$

  und das Gasvolumen $V_{Gas} = \frac{t_m^* F}{f_1}$; $(f_1 = 60\ s/min)$ (24)

Mit Hilfe von Gleichung 23/24 wurden Strömungsgeschwindigkeiten (u) aus dem jeweiligen Volumenfluß (F) für jede Säule berechnet. Man erhält die Van-Deemter-Gleichungen

$$h = f(u) = A + B/u + C.u, \qquad (1)$$

sowie die Funktionswerte des Minimums, h_{min} und u_{opt}. Es gilt: $h_{min} = A + 2\sqrt{BC}$ (s. Gl. 19) und $u_{opt} = \sqrt{B/C}$ (s. Gl. 18).

Die Abb. 36 zeigt die Van-Deemter-Kurven für die Wickelsäulen, Abb. 37 für die Drahtsäulen. Die Van-Deemter-Gleichungen sind in Tabelle 7 aufgeführt, und Tabelle 8 zeigt die Gegenüberstellung aller Daten über das Optimum jeder Säule.

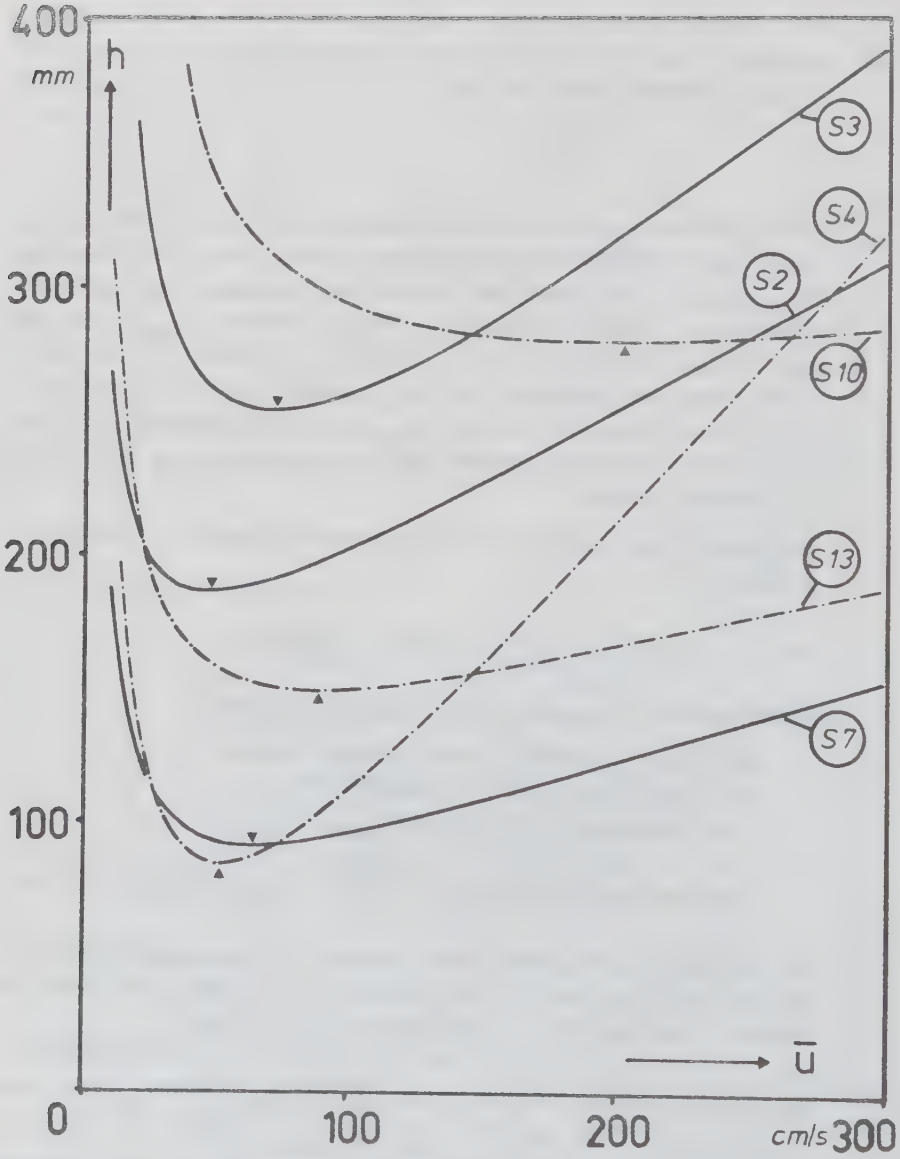


Abb. 36 *Die Funktion h = f(u) bei Wickelsäulen*

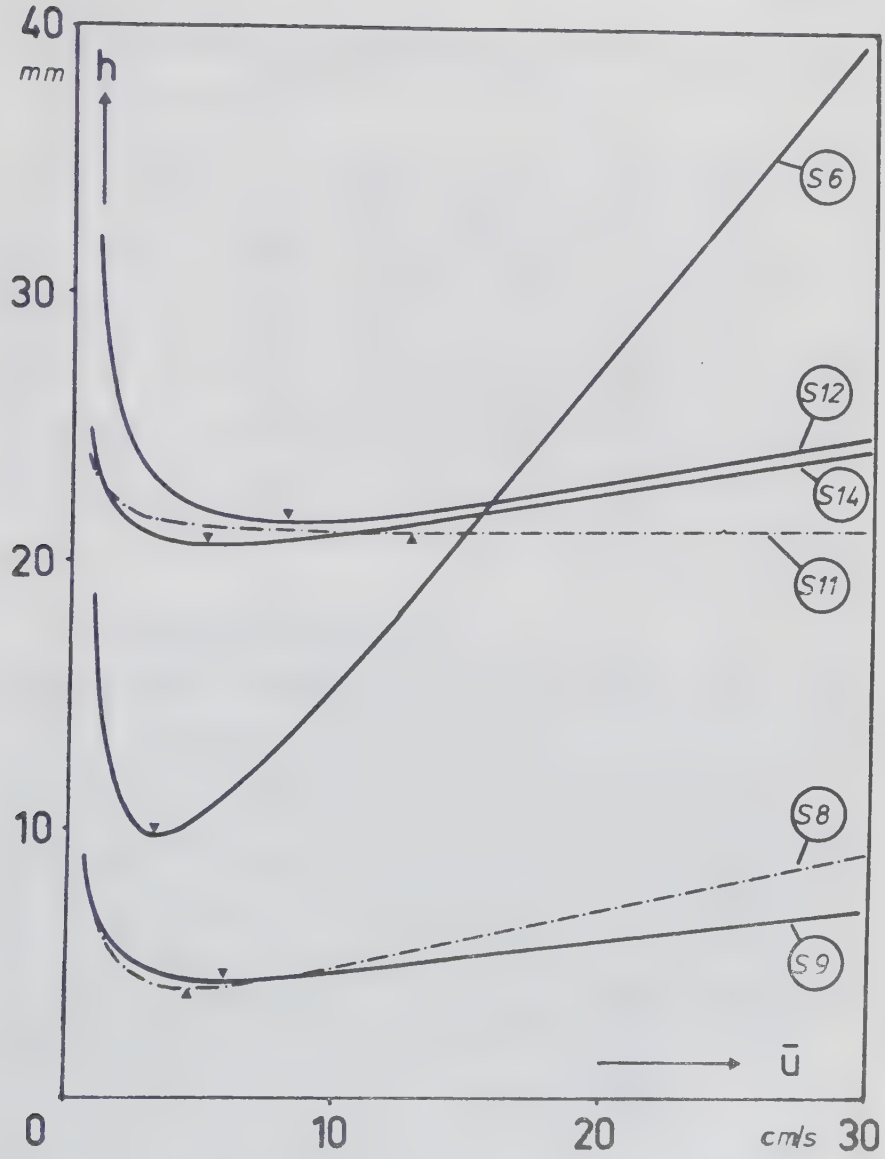


Abb. 37 Die Funktion h = f(u) bei Schraubendrahtsäulen

Tabelle 7

Berechnung der Van-Deemter-Gleichung $h = A + B/\bar{u} + C.\bar{u}$
Trennstufenhöhe als Funktion der Strömung ($\bar{u}$)

a) Wickelsäulen (Typ 4)

S 2	h = 132 + 1310 / u + 0,58 . u
S 3	h = 143 + 3980 / u + 0,78 . u
S 4	h = -29,2 + 2930 / u + 1,13 . u
S 7	h = 49,6 + 1360 / u + 0,33 . u
S 10	h = 227 + 5390 / u + 0,13 . u
S 13	h = 104 + 2040 / u + 0,26 . u

b) Schraubendrahtsäulen (Typ 7)

S 6	h = 1,43 + 14,0 / u + 1,27 . u
S 8	h = 1,95 + 5,15 / u + 0,24 . u
S 9	h = 2,74 + 4,93 / u + 0,14 . u
S 11	h = 20,8 + 2,35 / u + 0,01 . u
S 12	h = 18,1 + 13,9 / u + 0,21 . u
S 14	h = 18,8 + 4,63 / u + 0,18 . u

Dimensionen: $[h] = mm$
$[\bar{u}] = cm/s$
$[A] = mm$
$[B] = mm.cm/s$
$[C] = mm.s/cm$

Tabelle 8

Berechnung des Van-Deemter-Optimums

a) Wickelsäulen (Typ 4)

Säule	Anzahl Meßwerte	h_{min} mm	F_{opt} ml/min	u_{opt} cm/s	L m	V_{dyn} ml
S 2	20	187	40	48	10	14
S 3	13	254	40	72	10	9,4
S 4	12	86	43	51	10	14
S 7	10	92	50	64	10	13
S 10	9	280	47	203	10	3,8
S 13	9	150	48	89	10	9,0

b) Schraubendrahtsäulen (Typ 7)

Säule	Anzahl Meßwerte	h_{min} mm	F_{opt} ml/min	u_{opt} cm/s	L m	V_{dyn} ml
S 6	15	9,9	16	3,3	1,0	8,0
S 8	10	4,2	44	4,6	0,93	14,8
S 9	31	4,4	57	6,0	0,93	14,6
S 11	11	21,2	28	12,7	0,93	3,5
S 12	16	21,5	19	8,1	0,93	3,6
S 14	14	20,6	13	5,1	0,92	4,0

Die Trennstufenhöhe wurde als Funktion der Belastung gemessen. Die Parameter dieser Funktion ließen sich mit der Methode der "Exponential-Kurvenanpassung" bestimmen. Sodann wurde die Substanzmenge berechnet, bei der die Trennstufenzahl 90 Prozent des Maximalwerts betrage. Diese Substanzmenge ist das Maß für die Belastbarkeit einer chromatographischen Säule.

Ergebnis:

a) Wickelsäulen (S2) : $B_{g(90)}$ = 0,45 mg (= 0,4 µl) Heptan

b) Schraubensäulen (S9): $B_{g(90)}$ = 0,7 mg (= 0,6 µl) Heptan.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Trennsäulen ist deren Strömungswiderstand, der durch die "Permeabilität" charakterisiert ist. Um die Permeabilität einer Säule zu berechnen, sind der Druckabfall des Trägergases zwischen Säulenanfang und Säulenende und die dazugehörige Strömungsgeschwindigkeit zu bestimmen.

Für die Permeabilität ($\varkappa$) gilt nach Collins [25] die einfache Darcy-Gleichung:

$$\varkappa = \frac{F \eta L}{q(P_i - P_o)}, \text{ bzw. nach Umformung: } \varkappa = \frac{\eta \cdot L^2}{t_m \cdot \Delta P} \qquad (25)$$

wobei $F = V_{Gas} / t_m$ und $q_{Gas} = V_{Gas} / L$ eingesetzt wurden.

Die einfache Darcy-Gleichung gilt nur, sofern das Trägergas kaum dekomprimiert wird, die Strömung also über die ganze Säulenlänge fast konstant ist. Gemessen wurden die Druckdifferenz Δp und der dazugehörige Volumenfluß F_o. Aus den Messungen zur Van-Deemter-Kurve wurde die Funktion

$$\lg t_m = - \lg F + \lg (60 \cdot V_{Gas}) \quad \text{(s. Gl. 21)}$$

berechnet, und über diese Funktion wurden die Zeitwerte t_m^* aus den F_o-Werten berechnet. Die Permeabilität wurde nach Gleichung 25 berechnet.

Die Permeabilitäts-Werte und die dazugehörige Druckdifferenz für die bei jeder Säule optimalen Strömung sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 9

Berechnete Permeabilitäts-Werte beim Strömungsoptimum

a) Wickelsäulen

Säule	$\varkappa$ (cm^2)	p_i (mbar)	t_m (s)
S 2	$110000 \cdot 10^{-7}$	1	22
S 3	$60000 \cdot 10^{-7}$	2	14
S 4	$10000 \cdot 10^{-7}$	9	20
S 7	$100000 \cdot 10^{-7}$	1	17
S 10	$200000 \cdot 10^{-7}$	0,6	14
S 13	$330000 \cdot 10^{-7}$	0,5	10

b) Schraubendrahtsäulen

Säule	$\varkappa$ (cm^2)	p_i (mbar)	t_m (s)
S 6	$900 \cdot 10^{-7}$	0,7	30
S 8	$1500 \cdot 10^{-7}$	0,5	21
S 9	$1300 \cdot 10^{-7}$	0,7	16
S 11	$500 \cdot 10^{-7}$	3	10
S 12	$600 \cdot 10^{-7}$	2	14
S 14	$430 \cdot 10^{-7}$	2	20

7. DISKUSSION

7.1 Zum praktischen Teil

Mehrere Säulenkonzepte wurden erprobt, aber nur zwei Säulentypen erwiesen sich als technisch einwandfrei, so daß sie bis zum Endtest gelangten. Die Wickelsäule besitzt einen Messing-Wickelkern, der aber mit dem Trägergas keinen Kontakt hat. Die Schraubendrahtsäule hat ein Säulenrohr aus Glas, einem ausreichend inerten Material. Als Material für die Säulenwandungen und damit als Träger für die Trennflüssigkeit wurden Kupfer- und Aluminiumbleche verwendet. Beide Materialien sind mechanisch leicht bearbeitbar und gut zu handhaben, weisen aber den Nachteil auf, daß sie chemisch nicht genügend inert sind. Beim Epoxid-Klebstoff kommt noch eine zu geringe Temperaturbeständigkeit hinzu. Weitere Untersuchungen sollen sich mit der Verwendbarkeit von rostfreiem Stahl und mit inerten Beschichtungen, wie zum Beispiel Teflon, befassen. Für die Schraubensäulen sind auch Glaseinsätze denkbar. Als temperaturbeständige Dicht- und Klebstoffe wären Imid-Polymere (s. "Vespel"-Dichtungen) verwendbar.

Das Belegen der Säulenelemente sollte vor dem Zusammensetzen erfolgen, da andernfalls eine erhöhte Neigung der Trennflüssigkeit zur "pool-Bildung" besteht. Die Elemente sollen fein gewellt sein und deren Oberfläche, zum Beispiel, durch Anrauhen vergrößert werden, um ein günstiges Volumenverhältnis beider Phasen zu erreichen.

Die Herstellung ist leicht und reproduzierbar möglich. Bei den Wickelsäulen muß der Aufwickel-Vorgang unter kontrollierten Bedingungen erfolgen, um eine gleichmäßige Packung zu erhalten. Dies sollte mit einer geeigneten Apparatur möglich sein.

7.2 Zu den aus den Messungen erhaltenen Daten:

Die Trennleistung der Säulen wird an Hand der Trennstufenhöhe verglichen. Dabei zeigt sich, daß die Wickelsäulen wesentlich schlechter abschneiden als die Schraubendrahtsäulen. Die Trennstufenhöhe unterscheidet sich etwa um den Faktor 10. Vergleicht man die Gasströme im Optimum, so findet man etwa gleichen Volumenfluß bei allen Säulen. Die lineare Gasgeschwindigkeit dagegen ist bei den Wickelsäulen mehr als zehnmal so groß. Die Permeabilität der Wickelsäulen ist etwa 100 mal größer als die der Drahtsäulen. Die Wickelsäulen sind zehnmal so lang wie die Drahtsäulen und das theoretische (= maximale) Innenvolumen der Wickelsäulen ist mehr als zehnmal so groß wie das der Drahtsäulen. Das dynamische Gasvolumen, das aus Volumenfluß und Totzeit erhalten wurde, liegt jedoch bei allen Säulen in vergleichbarer Größenordnung. Während bei den Schraubendrahtsäulen V_{max} und V_{dyn} annähernd gleich sind, findet man bei den Wickelsäulen ein dynamisches Volumen, das nur ein Zehntel des maximalen Volumens ist.

Da eine nennenswerte Kompression des Gases nicht vorliegt, bedeutet das, daß das Gas in den Wickelsäulen nur ein Zehntel des angebotenen Volumens durchströmt. Das Strömungsverhalten ist also völlig anders als erwartet. Weitere Versuche, bei denen mit flacherer Wellung und anderem Winkel zur Säulenachse gearbeitet wird, werden zeigen, ob eine Ausnutzung des maximalen Gasvolumens erreichbar ist.

Die Folge dieses unerwarteten Strömungsverhaltens ist, daß die Peaks durch Diffusion der Substanzmoleküle zwischen strömendem und ruhendem Gas verbreitert werden, die Trennstufenhöhe also größer ist. Damit entsprechen die Permeabilitätswerte der tatsächlichen Strömung und nicht der dem Säulenkonzept entsprechenden Strömung.

Ein Vergleich der Van-Deemter-Kurven der Wickelsäulen (Abb. 36) zeigt eine ähnliche Kurvenform für die meisten der Säulen (S3, S2, S13, S7), jedoch eine starke Schwankung in der Trennleistung (h). Dies wird auf die unterschiedliche Wickelquali-

tät zurückgeführt. Zwei Säulen (S4 und S 10) fallen besonders auf. Säule S4 zeigt eine gute Trennleistung. Die Van-Deemter-Gleichung weist jedoch einen negativen Term auf. Für A gleich Null, was für eine Kapillare zu erwarten wäre, ergäbe sich ein größerer h_{min}-Wert. Da die Totzeit jedoch keine augenfällige Abweichung zeigt, ist anzunehmen, daß in der Säule eine Abschnürung, d. h. ein verengter Strömungsquerschnitt vorliegt. Ein weiterer Hinweis hierfür ist der vergleichsweise wesentlich höhere Eingangsdruck.

Säule S10 zeigt ein sehr flaches Van-Deemter-Minimum und eine sehr hohe lineare Strömungsgeschwindigkeit, die rechnerisch mit einem besonders kleinen dynamischen Gasvolumen korrespondiert.

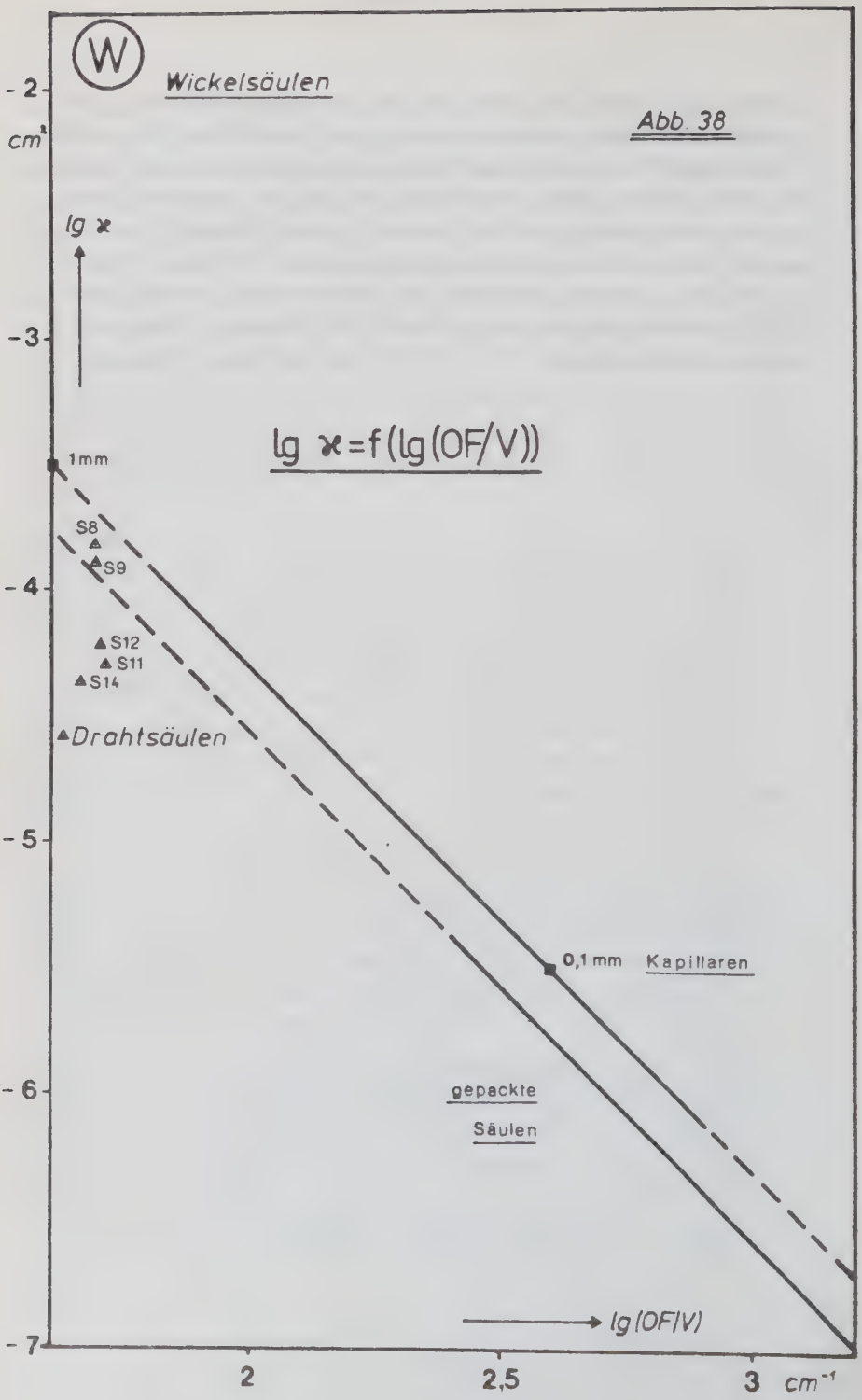
Ein Vergleich der Van-Deemter-Kurven (Abb. 37) der Schraubendrahtsäulen zeigt, daß mit einer Ausnahme (S6) alle Kurven sehr flach sind. Die Säule S6 ist ein Prototyp mit dicken Schraubendrähten von je 1/2 Meter Länge. Die beiden Säulen, S8 und S9, zeigen die kleinste Trennstufenhöhe und damit die beste Trennleistung. Diese Säulen enthalten 35 Drähte je Bündel und sind deutlich besser als die restlichen Säulen mit 7 Drähten je Bündel. Säule S8 wurde nach dem Füllen, Säule S9 vorher belegt. Säule S9 ist besser, aber bei dieser Belegung, aus 3-prozentiger Lösung, ist der Unterschied so gering, daß er in den Bereich zufälliger Streuung fällt.

Die Säulen S11 und S12 sind vor dem Füllen belegt worden. Im Idealfall sollen die einzelnen Drahtbündel einander berühren aber nicht durchdringen. Beim Prozeß des Säulen-Packens treten jedoch stets kleine Zwischenräume zwischen den Bündeln als unerwünschte Totvolumina auf.

Auf diesen Unterschieden in der Packung beruhen die Unterschiede in der Kurvenform. Im Vergleich dazu zeigt Säule S14 keinen Vorteil gegenüber den Säulen S11 und S12. Die Schraubendrähte von Säule S14 sind feiner verdrillt (λ_{S14} = 1,6 mm, $\lambda_{S11,\ S12}$ = 3,8 mm).

Das Diagramm $\lg \varkappa = f(\lg OF/V)$, das schon in Abb. 13 vorge-

stellt wurde, enthält nun zusätzlich die geometrischen Orte für die Schraubendrahtsäulen (Abb. 38). Die Säulen S8 und S9 liegen dabei zwischen gepackten und Kapillarsäulen in einem Bereich, der die obere Grenze für Kapillaren bezüglich ihres Durchmessers darstellt. Die Punkte für die Wickelsäulen liegen in einem sehr günstigen Bereich. Wegen der Abweichung V_{dyn} von V_{max} wurden die Orte der Säulen nicht einzeln markiert, sondern nur der Bereich mit "W" gekennzeichnet. Die Werte wurden berechnet durch Einsetzen von V_{max} und $\varkappa_{real}$.


W
Wickelsäulen
Abb. 38
lg ϰ
cm²
-2
-3
-4
-5
-6
-7
lg ϰ = f(lg(OF/V))
1mm
S8
S9
S12
S11
S14
Drahtsäulen
0,1 mm
Kapillaren
gepackte
Säulen
lg(OF/V)
2
2,5
3
cm⁻¹

8. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden zwei Verfahren zur Herstellung von chromatographischen Säulen entwickelt. Beide Systeme leiten sich vom Prinzip des statischen Mischers ab. Der Mischvorgang beim statischen Mischen erfolgt durch Umschichten des Fluids meistens mit häufiger Umkehrung des Drehsinns des strömenden Mediums. Dabei erfolgt die Mischung in einer Ebene senkrecht zur Strömungsrichtung. Das heißt, daß nur Moleküle miteinander gemischt werden, die seit Säulenanfang in derselben Zeit den gleichen Weg zurückgelegt haben. Somit ist für die Chromatographie ein intensiver Stoffaustausch zwischen stationärer und bewegter Phase zu erwarten. Um den Stoffaustausch noch weiter zu verbessern, muß die Oberfläche der stationären Phase möglichst groß sein, und das Gasvolumen muß klein sein.

Mit den hergestellten Säulen wird diesen Forderungen entsprochen. Der Gasweg des einen Säulentyps (Wickelsäule) folgt dem Verlauf einer zweigängigen Spirale, der Gasweg des zweiten Säulentyps verläuft schraubenartig um die Säulenachse. Das Strömungsverhalten der Wickelsäule ist anders als erwartet, das heißt, daß die Strömung das angebotene Volumen nicht optimal ausfüllt. Die Schraubendrahtsäulen arbeiten zufriedenstellend. Da diese Säulen einen geringen Strömungswiderstand besitzen, kann man lange Säulen herstellen, ehe der Druckabfall zum begrenzenden Faktor wird. Mit steigender Säulenlänge steigt die Zahl der Trennstufen, so daß große Trennstufenzahlen erreichbar werden. Dabei ist zu beachten, daß es für die einzelnen zu trennenden Substanzen - dem Kapazitätsfaktor entsprechend - eine optimale Säulenlänge gibt.

Die hergestellten Säulen wurden durch Trennstufenzahl, Permeabilität und belegbare Innenoberfläche charakterisiert. Für beide Säulentypen wurde die Belastbarkeit bestimmt. Die Trenneigenschaft der Säulen wurde mittels Van-Deemter-Gleichung angegeben.

9. LITERATUR

1 G. Schomburg, "Gas-Chromatographie", Taschentext 48, S. 3 Verlag Chemie, Weinheim, 1. Aufl. 1977

2 R. (E) Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. 1, S. 35, B. I. Hochschultaschenbücher, Bd. 22, Bibl. Inst. Mannheim, 2. Aufl. (1973)

3 H. Pauschmann, "Zur Bewertung gas-chromatographischer Trennsäulen", Chromatographia 9, No. 10 (1976) 518

4 M.J.E. Golay, Chromatographia 8 (1975) 421

5 A. Janik, "Multicapillary Columns", J.Chrom.Sci. Vol 14 (1976) 589

6 E. Bayer, "Gaschromatographie", S. 8ff. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1959)

7 G. Giochon, "On the fallacies of the "ABT-Concept" Chromatographia, 11 (1978) 249f.

8 J. Villermaux, J. Chromatogr. 83 (1973) 205

9 C. Vidal-Madjar, G. Guiochon, J. Chromatogr. 142 (1977) 61-86

10 R. (E) Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. 1, S. 42, B. I. Hochschultaschenbücher, Bd. 22, Bibl. Inst. Mannheim, 2. Aufl., (1973)

11 R. (E) Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. 2, S. 35, B. I. Hochschultaschenbücher, Bd. 23/23a, Bibl. Inst. Mannheim, 2. Aufl. (1966)

12 E. Bayer, H. Pauschmann, Skriptum "Gas-Chromatographie", S. 6 (Tübingen), Sonderdruck aus Methodicum Chimicum, Thieme Verlag, Stuttgart

13 M.J.E. Golay, Nature, 199 (1963) 370-371

14 R. (E) Kaiser, "Ergebnisse zur Anwendung der Gas-Chromatographie" Z.Anal.Chem. 189 (1962) 10-14
R.E. Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. 2, S. 47ff., B. I. Hochschultaschenbücher, Bd. 23/23a, Bibl. Inst. Mannheim, 2. Aufl. (1966)

15 L.S. Ettre, "Separation Values"
Chromatographia, 8 (1975) 291-299 + 355-357
R.A. Hurrell, S.G. Perry, Nature 196 (1962) 571-572

16 L.S. Ettre, "Separation Values", Chromatographia, 8 (1975) 299

17 R.E. Kaiser, R. Rieder, "...the ABT-Concept in capillary GC" Chromatographia, 10 (1977) 455-465

18 G. Guiochon, Advances in Chromatography Vol. VIII, S. 179-267 Ed.J.C. Giddings, R.A. Keller, Marcel Dekker Inc. New York (1969)

19 R. (E) Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. 3, S. 310, B. I. Hochschultaschenbücher, Bd. 468/468a, Bibl. Inst. Mannheim, 2. Aufl. (1969)

20 K. Grob jr., G. Grob, K. Grob, J. Chromatogr. 156 (1978) 1-20

21 J.J. Van-Deemter, F.J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Chem.Eng.Sci. 5 (1956) 367

22 A.J.M. Keulemans, A. Kwantes, in: D.H. Desty(ed) "Vapour Phase Chromatography", Butterworths, London (1957)

23 M. Kahel, "Untersuchungen an Packungen in der Gas-Chromatographie", Diplomarbeit, Tübingen (1975)

24 H. Pauschmann, unveröffentlicht

25 R.E. Collins, "Flow of fluids through porous materials", S. 78 + 79 (1961), Reinhold

26 H. Pauschmann, unveröffentlicht

27 M. Kahel, "Untersuchungen an Packungen in der Gas-Chromatographie", Diplomarbeit, Tübingen (1975)

28 G. Aichele, "Modellversuche mit Gewebesäulen in der Gas-Chromatographie", Ingenieursarbeit, Tübingen (1975)

29 M. Linss, "Untersuchungen an Metallgewebe-Säulen in der Gas-Chromatographie", Ingenieursarbeit, Tübingen (1976)

30 P.Härtter, "Untersuchungen mit wenig gebräuchlichen und Vorversuche mit neuen Trägermaterialien in der Gas-Chromatographie", Ingenieursarbeit, Tübingen (1969)

31 G. Schütz, "Statisches Mischen, erläutert an ausgewählten Anwendungsbeispielen", CZ-Chemie-Technik, Sonderdruck 3 (1974) 247-250

32 Sulzer AG, "Statische Mischelemente", Schrift Nr. 22.85.06 -Cgd 50

33 Kenics Corporation, "Mischer, Wärmetauscher, Chemischer Reaktor", Faltblatt SM 5 A

34 Kenics Corporation, "Mischer, Chemischer Reaktor, Dispergier- und Kontaktiereinheit", Auslegungsmerkblatt (1973)

35 V. Pretorius, J.C. Davidtz, D.H. Desty, "Open-Pore Silica Foams: A New Support for Chromatography", J.HRC&CC2 (1979) 583

LEBENSLAUF

Ich wurde am 17. März 1946 in Bremen geboren.

Von 1952 bis 1956 besuchte ich die Volksschule, bis 1958 die Mittelschule und bis 1965 das Gymnasium.

Nach dem Abitur begann ich mein Chemiestudium an der Universität in Tübingen, das ich mit Diplomprüfung und Diplomarbeit 1975 abschloß.

Von 1975 bis 1980 erarbeitete ich die Dissertation im Institut für Organische Chemie unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Pauschmann.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Herren Professoren

E. Bayer
M. Hanack
G. Kortüm
E. Lindner
E. Müller
H. Pauschmann
LG. Riek
W. Rüdorff
J. Strähle